

Dual-Ionen-Zellen basierend auf der Interkalation  
von Bis(trifluoromethansulfonyl)imid in Graphit:  
Untersuchungen zu Ionentransportprozessen im  
Elektrolyten und zum Interkalationsmechanismus

K u m u l a t i v e   D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Marco Balabajew, M.Sc.

geboren in Buchen

Marburg an der Lahn, 2016



Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling in der Zeit von März 2013 bis Juni 2016 angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 22.06.2016 als Dissertation angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. Bernd Harbrecht

Tag der mündlichen Prüfung:

Hochschulkennziffer: 1180





A man who is certain he is right is  
almost sure to be wrong.

Michael FARADAY (1791 - 1867), engli-  
scher Naturforscher.

# Erklärung

Ich versichere, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

*Dual-Ionen-Zellen basierend auf der Interkalation von Bis(trifluoromethansulfonyl)imid in Graphit: Untersuchungen zu Ionentransportprozessen im Elektrolyten und zum Interkalationsmechanismus*

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder eine ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 22.06.2016

---

(Marco Balabajew)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, die zum Erfolg meines Studiums und meiner Doktorarbeit beigetragen haben. Zunächst möchte ich mich deshalb bei Herrn Prof. Dr. Bernhard ROLING für die hervorragende Betreuung meiner Doktorarbeit, die interessante Themenstellung und die Möglichkeit jederzeit eigene Ideen einzubringen und die Themenstellung weiterzuentwickeln bedanken. Diese vielfältigen Möglichkeiten haben wesentlich zur andauernden Motivation und der Begeisterung für die Wissenschaft beigetragen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd HARBRECHT für die Erstellung des Zweitgutachtens, auch nach Eintritt in den Ruhestand. Auch bei Herrn Prof. Dr. Ulrich TALLAREK bedanke ich mich für die Bewertung meiner Doktorarbeit als Mitglied der Prüfungskommission und für die kurze aber interessante Möglichkeit der wissenschaftlichen Kooperation.

Ebenso großer Dank gilt den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Roling für die vielen Hilfestellungen, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen schönen Ablenkungen, die den Alltag bereicherten. Besonders möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Jens WALLAUER und Michael GELLERT bedanken. Die vielen Hilfestellungen, Diskussionen und Gespräche haben einen wesentlichen Teil zu der schönen Zeit in der AG beigetragen. Außerdem bedanke ich mich bei Michael, Jens, Martin OPITZ, Veronika WESP und Nella VARGAS-BARBOSA für das Korrekturlesen von Teilen meiner Doktorarbeit.

Bei Marcel DRÜSCHLER und Benedikt HUBER bedanke ich mich für die Hilfestellungen bei der Neuentwicklung und Weiterentwicklung von Messzellen und Messaufbauten. Eure Tipps und schnellen Änderungen und Reparaturen bereits vorhandener Zellen haben in vielen Situationen geholfen Probleme schnell zu lösen.

Dank gebührt selbstverständlich auch meinen zahlreichen Vertiefern und Bacheloranden, die ich betreuen durfte und die mir viel Arbeit abgenommen haben: René BREITENBACH, Thorben BADUR, Malte SACHS, Nico KAISER, Tobias KRANZ, Fabian SÄLZER, Alexander HAMPARSOMIAN, Tobias WEIMER, Marc DUCHARDT und Nicolas BOCK.

Ich danke auch Fabian WOHDE für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung von Elektrolyten. Ich bedanke mich außerdem auch bei Hendrik REINHARDT für die angenehme und unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Synthese von Elektrodenmaterialien. Ich möchte mich auch bei Charles McLAREN für die angenehme Zeit während seines Forschungsaufenthalts in unserer Arbeitsgruppe bedanken. Durch dich hatte ich die Möglichkeit nochmal einen interessanten Einblick in ein anderes Forschungsthema zu bekommen. Dank gilt auch Tibor MÜLLNER und Arved REISING für die zwar kurze aber angenehme Kooperation. Ich hoffe, dass das Projekt auch ohne mich noch zu interessanten Ergebnissen führt.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Marburger Freunden Daniel, Phine, Daniel, Amani, Eve, Flo, Anja, Flo, Sissi, Thomas, Veronika, Jessi, Peer, Silke, Tim, Julia und Fred bedanken. Durch euch wurde meine Zeit in Marburg zu einem Lebensabschnitt, den ich nicht vergessen möchte und werde. Ich habe viele schöne Stunden mit euch verbracht und habe jede einzelne genossen. Auch bei den vielen Mitgliedern der Studierenden BigBand möchte ich mich für die vielen schönen Proben und Probennachbesprechungen danken. Ich hatte stets viel Spass beim Musizieren, gemütlichen Beisammensitzen und Feiern mit euch.

Besonderer Dank gilt jedoch meiner Familie und meiner Freundin Kathi. Ihr habt mich die ganze Zeit über unterstützt und mir immer Rückhalt gegeben. Vielen Dank für alles.

# Vorwort

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit von März 2013 bis Juni 2016 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt. Es handelt sich hierbei um eine gekürzte Fassung, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind in folgenden Artikeln in Fachzeitschriften veröffentlicht:

M. Balabajew, B. Roling. „Minimizing Artifacts in Three-electrode Double Layer Capacitance Measurements Caused by Stray Capacitances.“ *Electrochim. Acta* **2015**, 176, 907-918.

M. Balabajew, T. Kranz, B. Roling. „Ion Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing LiTFSI in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI as Electrolyte.“ *ChemElectroChem* **2015**, 2, 1991-2000.

F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling. „Li<sup>+</sup> Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances.“ *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A714-A721.

M. Balabajew, H. Reinhardt, N. Bock, M. Duchardt, S. R. Kachel, N. Hampp, B. Roling „In-Situ Raman Study of the Intercalation of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid Ions into Graphite inside a Dual-Ion Cell.“ *Electrochim. Acta*, *in press*.

# Abkürzungsverzeichnis

Abb.	—	Abbildung
BETI	—	Bis(pentafluoroethansulfonyl)imid
bzw.	—	beziehungsweise
ca.	—	circa
CE	—	englisch <i>counter electrode</i> Gegenelektrode
DMC	—	Dimethylcarbonat
DMPI <sup>m+</sup>	—	1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium
DMSO	—	Dimethylsulfoxid
EAN	—	Ethylammonium Nitrat
EC	—	Ethylencarbonat
EIS	—	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	—	Ethylmethylcarbonat
EMI <sup>m+</sup>	—	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EMS	—	Ethylmethylsulfon
engl.	—	englisch
ES	—	Ethylensulfit
etc.	—	lateinisch <i>et cetera</i> und so weiter
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	—	Tetraethylammonium
FEC	—	Monofluoroethylencarbonat
FEM	—	Finite-Element-Methode
G3	—	Triglyme
G4	—	Tetraglyme
GIC	—	englisch <i>graphite intercalation compound</i> Graphit Interkalationsverbindung
ggf.	—	gegebenenfalls
GP	—	galvanostatische Polarisierung
HFIP	—	Tris(hexafluoro-iso-propyl)phosphat

IL	—	englisch <i>ionic liquid</i> ionische Flüssigkeit
MOF	—	englisch <i>metal-organic framework</i> metallorganisches Gerüst
PC	—	Propylencarbonat
PFG-NMR	—	englisch <i>pulsed field gradient nuclear magnetic resonance</i> gepulste Feldgradienten-Magnetresonanz
PP	—	potentiostatische Polarisierung
Pyr <sub>1,4</sub> <sup>+</sup>	—	N-Butyl-N-methylpyrrolidinium
RE	—	Referenzelektrode
RTIL	—	englisch <i>room temperature ionic liquid</i> ionische Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur flüssig ist
SEI	—	<i>solid electrolyte interphase</i>
SIL	—	englisch <i>solvate ionic liquid</i> Solvat ionische Flüssigkeit
ss	—	englisch <i>stationary state</i> stationärer Zustand
Tab.	—	Tabelle
TBA <sup>+</sup>	—	Tertbutylammonium
TFSI <sup>-</sup>	—	Bis(trifluoromethansulfonyl)imid
vs.	—	<i>versus</i>
WE	—	englisch <i>working electrode</i> Arbeitselektrode





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1	Dual-Ionen-Zellen . . . . .	5
2.2	Elektrolyte für Dual-Ionen-Zellen . . . . .	10
2.2.1	Ionische Flüssigkeiten . . . . .	13
2.2.2	Transport- und Transferzahlen . . . . .	16
2.3	Graphit Interkalationsverbindungen . . . . .	20
2.3.1	Charakterisierung von Graphit und seiner Interkalationsverbindungen mittels Raman-Spektroskopie . . . . .	23
2.4	Artefakte in der elektrochemischen Impedanzspektroskopie . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Kumulativer Teil</b>	<b>33</b>
3.1	Minimierung von Artefakten in Dreielektrodenmessungen von Doppelschichtkapazitäten verursacht durch Streukapazitäten . . . . .	34
3.2	Ionentransportprozesse in Dual-Ionen-Zellen mit einem Gemisch aus Pyr <sub>1,4</sub> TFSI und LiTFSI als Elektrolyt . . . . .	50
3.3	Li <sup>+</sup> -Transferzahlen in flüssigen Elektrolyten gemessen mittels Tieffrequenz- Impedanzspektroskopie bei variablen Elektrodenabständen . . . . .	60
3.4	Untersuchung der Interkalation von TFSI <sup>-</sup> in Graphit mittels in situ Raman-Spektroskopie . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>Summary</b>	<b>93</b>

<b>6 Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>Literatur</b>	<b>101</b>
<b>Anhang</b>	<b>117</b>
<b>Wissenschaftlicher Werdegang</b>	<b>185</b>

# 1 Motivation

Eine der größten Herausforderungen der modernen Gesellschaft ist die voranschreitende globale Erwärmung. Im Jahr 2015 wurde die höchste globale Durchschnittstemperatur seit Beginn der flächendeckenden Klimadatenaufzeichnung im Jahr 1880 registriert.<sup>[1]</sup> Die globale Durchschnittstemperatur lag hierbei um  $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[2]</sup> höher als im Mittel des Referenzzeitraums von 1910-2000. Insgesamt fallen 15 der 16 wärmsten Jahre seit Beginn der flächendeckenden Aufzeichnung in das 21. Jahrhundert.<sup>[2]</sup>

Eine zentrale Rolle bei dieser Entwicklung spielt die Emission von Treibhausgasen wie  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$ .<sup>[1,3,4]</sup> Den größten Anteil der anthropogenen Treibhausgasemission hat hierbei  $\text{CO}_2$ . Im Jahr 2010 machte dieses 76% der vom Menschen freigesetzten Treibhausgase aus.<sup>[3]</sup> Seit Beginn der industriellen Revolution stieg die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre von ca. 280 ppm<sup>[5]</sup> auf heute über 400 ppm,<sup>[6]</sup> was einen starken Einfluss auf die Entwicklung des globalen Klimas hat.

Einen wesentlichen Anteil an der Emission von  $\text{CO}_2$  hat die Energieproduktion. Etwa 60 % des weltweit von Menschen freigesetzten  $\text{CO}_2$  im Jahr 2010 stammten aus dem Energiesektor.<sup>[7]</sup> Der wichtigste Grund hierfür ist der hohe Anteil fossiler Energieträger an der weltweiten Energieerzeugung. 2010 entfielen über 80 % des weltweiten Primärenergieverbrauchs auf die Verbrennung von Öl, Kohle und Erdgas,<sup>[8]</sup> fossile Brennstoffe, die bei der Verbrennung eine große Menge an  $\text{CO}_2$  freisetzen. Um das 2015 bei der Weltklimakonferenz formulierte Ziel, den globalen Temperaturanstieg auf  $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu limitieren,<sup>[9]</sup> verwirklichen zu können, ist somit eine starke Förderung erneuerbarer Energien notwendig.

Wichtig für den zunehmenden Einsatz regenerativer Energien sind Technologien um Fluktuationen der Energieerzeugung, wie sie beispielsweise bei Wind- und Solarenergie auftreten, abzufedern und so zum Erhalt der Systemsicherheit beizutragen. Sekundärbatterien sind hierbei vielversprechende Systeme, die einen wichtigen Beitrag zur Zwischenspeicherung von

Strom leisten und somit die Ausweitung des Einsatzes erneuerbarer Energien fördern können.<sup>[10]</sup>

Die Anforderungen an Batteriesysteme für stationäre Anwendungen unterscheiden sich wesentlich von denen, die an Systeme für mobile Anwendungen wie beispielsweise *smart devices* oder Elektroautomobile gestellt werden. Die gravimetrische Energie- und Leistungsdichte spielt bei stationärem Einsatz eine deutlich geringere Rolle als bei mobilen Anwendungen. Wesentlich wichtiger für den Einsatz zur Zwischenspeicherung in der Stromversorgung sind Zyklenstabilität, Wirkungsgrad, Preis und Sicherheit.<sup>[11]</sup> Besonders im Hinblick auf den Wirkungsgrad sind Batterien sehr interessante Systeme für stationäre Anwendungen. Viele etablierte Systeme wie beispielsweise Lithium-Ionen-Batterien bleiben jedoch hinsichtlich des Preises und der Zyklenstabilität hinter anderen Energiespeichersystemen wie Pumpspeicherwerken zurück.<sup>[10]</sup> Neben der Weiterentwicklung bereits etablierter Batteriesysteme bieten auch neue Entwicklungen wie Lithium-Schwefel-Batterien,<sup>[12–14]</sup> Lithium-Luft-Batterien<sup>[15–18]</sup> und Natrium-Ionen-Batterien<sup>[19–22]</sup> vielversprechende Eigenschaften.

Eine besonders interessante Entwicklung stellen sogenannte Dual-Ionen-Zellen<sup>[23,24]</sup> dar. In diesen Systemen sind neben Kationen auch Anionen am Lade- und Entladeprozess beteiligt. Während Lithium-Ionen wie in Lithium-Ionen-Batterien in Anodenmaterialien eingelagert oder daran abgeschieden werden, findet zeitgleich eine Interkalation von Anionen in die Kathode statt. Somit dient der Elektrolyt nicht nur als Medium zum Schließen des Stromkreises, sondern erfüllt eine zentrale Rolle als Ionenquelle. Obwohl Dual-Ionen-Zellen derzeit mit etwa  $50 \text{ W h kg}^{-1}$ <sup>[24]</sup> deutlich geringere Energiedichten aufweisen als Lithium-Ionen-Batterien (ca.  $150 \text{ W h kg}^{-1}$ <sup>[25]</sup>), sind sie dem etablierten System in einigen Punkten, die besonders wichtig für stationäre Anwendungen sind, überlegen.

Dual-Ionen-Zellen verfügen über eine ausgesprochen hohe Langzeitstabilität. Das erste vielversprechende in der Literatur diskutierte System verfügte nach 500 Lade-/Entladezyklen noch über mehr als 99 % der Ausgangskapazität,<sup>[23,24]</sup> wohingegen die Kapazität vieler Lithium-Ionen-Batterien nach der gleichen Anzahl an Zyklen bereits auf etwa 80 % der Anfangskapazität<sup>[26]</sup> abnimmt. Zudem können Dual-Ionen-Zellen ohne teure und umweltschädliche Übergangsmetallverbindungen hergestellt werden. Als Anodenmaterialien können beispielsweise metallisches Lithium,<sup>[23,24]</sup> Lithiumtitanat,<sup>[23,24]</sup> Aluminium<sup>[27]</sup> oder Graphit<sup>[28]</sup> verwendet werden, als Kathodenmaterial kommt in der Regel Graphit<sup>[23,24,27,28]</sup> zum Einsatz.

---

Auch die erreichbaren Ladegeschwindigkeiten von Dual-Ionen-Zellen übersteigen die von Lithium-Ionen-Batterien bei weitem. Während Lithium-Ionen-Batterien in der Regel mindestens 30 Minuten benötigen, um vollständig geladen zu werden, gibt es Dual-Ionen-Zellen, bei denen dies in weniger als einer Minute möglich ist.<sup>[27]</sup> Somit sind Dual-Ionen-Zellen im Hinblick auf Kosten, Umweltfreundlichkeit, Ladegeschwindigkeit und Langlebigkeit eine interessante Alternative zu anderen Batteriesystemen für stationäre Anwendungen.

Die Forschung an Dual-Ionen-Zellen befindet sich bisher jedoch noch im Anfangsstadium. Für eine weitere Verbesserung der Systeme ist ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Prozesse ausgesprochen wichtig. Hierbei sind vor allem zwei Phänomene von zentraler Bedeutung: der Ionentransport im flüssigen Elektrolyten und die Anioneninterkalation.

Das Verständnis der Ionentransportprozesse im Elektrolyten stellt eine wesentliche Voraussetzung für die systematische Suche nach geeigneten Elektrolyten dar. Für die Untersuchung derartiger Prozesse stellt vor allem die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eine umfassende und leistungsfähige Methode dar. Sie ist geeignet, um gleichzeitig verschiedene Prozesse, die auf unterschiedlichen Zeitskalen in elektrochemischen Systemen ablaufen, zu untersuchen. Bei der Interpretation gemessener Daten ist jedoch Vorsicht geboten, da sie unter bestimmten Voraussetzungen, besonders im Falle der Verwendung des sogenannten Dreielektrodenaufbaus, eine hohe Anfälligkeit für Messartefakte aufweist.

Hier knüpft der erste Teil dieser Arbeit an. Anhand eines Modells auf Grundlage eines Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks zur Beschreibung impedanzspektroskopischer Messungen einfacher elektrochemischer Systeme im Dreielektrodenaufbau wird der Einfluss verschiedener Parameter auf das Auftreten und die Natur von Messartefakten untersucht. Die erhaltenen Resultate werden außerdem mit Messergebnissen einfacher realer elektrochemischer Modellsysteme überprüft. Auf Grundlage der so gewonnenen Erkenntnisse werden im zweiten Teil dieser Arbeit Ionentransportprozess in flüssigen Elektrolyten mittels EIS und Finite-Element-Methode (FEM) untersucht. Ein Teilprojekt beschäftigt sich hierbei mit der Bildung von Konzentrationsgradienten im Elektrolyten von Dual-Ionen-Zellen. Diese sind von essentiellstem Interesse, da Konzentrationsgradienten zu Überspannungen führen und so einen direkten Einfluss auf die erreichbare Kapazität und den Wirkungsgrad der Batterie haben können.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Elektrolyten ist der Beitrag der einzelnen Ionensorten zum Ladungstransport. Da in Dual-Ionen-Zellen sowohl Kationen (zumeist Lithium-Ionen) als auch Anionen aktiv an der Ladungsspeicherung teilnehmen, sollten diese im Idealfall in gleichem Maße zum Ladungstransport beitragen. Hierzu wird in einem zweiten Teilprojekt der Beitrag von Lithium-Ionen zum Ladungstransport in verschiedenen Elektrolyten untersucht. Da in vielen Dual-Ionen-Zellen Lithium-Ionen als aktive kationische Spezies genutzt werden, ist dies ebenfalls von zentraler Bedeutung bei der Suche nach geeigneten Elektrolyten.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der elektrochemischen Interkalation von Anionen in Graphit am Beispiel von Bis(trifluoromethansulfonyl)imid ( $\text{TFSI}^-$ ). Durch die Kombination von Lade-/Entladeexperimenten und RAMAN-Spektroskopie werden grundlegende Charakteristiken der Anioneninterkalation in Graphit im Hinblick auf Struktur der Interkalationsverbindung und Reversibilität untersucht. Die Aufmerksamkeit liegt hier insbesondere auf dem Einfluss auf die Eigenschaften des Graphits und die Unterschiede zur Interkalation von Lithium-Ionen.

## 2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

### 2.1 Dual-Ionen-Zellen

Das Konzept von Dual-Ionen-Zellen wurde 1989 in einer etwas spezielleren Form, den sogenannten Dual-Graphit-Zellen, durch Patente von McCULLOUGH *et al.*<sup>[29,30]</sup> eingeführt. Die Funktionsweise dieser Sekundärbatterien unterscheidet sich grundlegend von der etablierter Batterietypen wie z.B. Lithium-Ionen-Batterien. Abb. 2.1 zeigt schematisch einen Vergleich des Lade- und Entladeprozesses einer Lithium-Ionen-Batterie (siehe Abb. 2.1a) und einer Dual-Ionen-Zelle (siehe Abb. 2.1b).

Lithium-Ionen-Batterien bestehen in der Regel aus einer Graphit-Anode und einer Metalloxid-Kathode (meist Lithium-Cobalt-Oxid<sup>[31]</sup>). Die Begriffe Anode und Kathode beziehen sich bei Batterien stets auf den Entladevorgang, werden aber generalisiert verwendet. Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen aus der Kathode deinterkaliert und das Wirtsgitter wird oxidiert. Die freigesetzten Lithium-Ionen werden durch den Elektrolyten zur Anode transportiert und unter Reduktion des Anodenmaterials interkaliert. Während des Entladevorgangs kehren sich diese Prozesse um<sup>[26]</sup> (siehe Abb. 2.1a). Lithium-Ionen sind somit die einzigen an der Ladungsspeicherung beteiligten Ionen.

Bei Dual-Ionen-Zellen sind hingegen neben Kationen auch Anionen aktiv an der Ladungsspeicherung beteiligt. Während des Ladevorgangs werden Kationen in die Anode eingelagert oder daran abgeschieden und simultan werden Anionen in das Kathodenmaterial interkaliert. Dem Elektrolyten wird somit Salz entzogen und die Konzentration des Salzes ändert

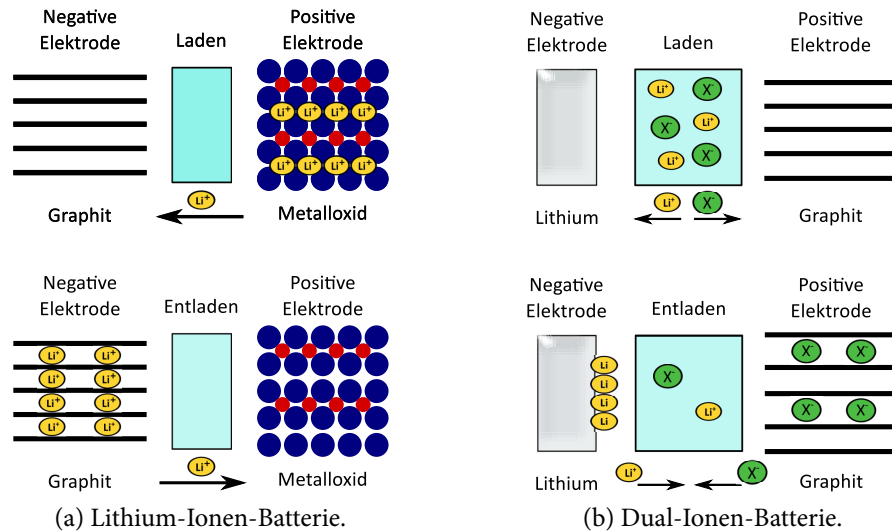


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Lade- und Entladeprozesses (a) einer Lithium-Ionen-Batterie bestehend aus Graphit-Anode, Metalloxid-Kathode und Elektrolyt und (b) einer Dual-Ionen-Zelle bestehend aus Lithium-Anode, Graphit-Kathode und Elektrolyt.

sich während des Ladens und Entladens stark. Der Elektrolyt dient in Dual-Ionen-Zellen also als Ionenquelle und ist als Aktivmaterial zu betrachten. Für die Funktion der Batterie ist es notwendig, dass in ausreichender Menge Elektrolyt vorhanden ist, um den Bedarf an Ionen zu decken. Während des Entladens wird das Salz durch Deinterkalation (an der Kathode und ggf. an der Anode) bzw. durch oxidatives Lösen (ggf. an der Anode) wieder in den Elektrolyten zurückgeführt (siehe Abb. 2.1b).<sup>[23,24]</sup>

Die Forschung konzentrierte sich zunächst auf den speziellen Zelltypen der Dual-Graphit-Zellen. Ermöglicht wird dies durch den redoxamphoteren Charakter von Graphit, aufgrund dessen sowohl Kationen als auch Anionen unter Bildung von Graphit Interkalationsverbindungen (engl. *graphite intercalation compounds*, GICs) interkaliert werden können.<sup>[32]</sup> Während die gravimetrische Kapazität der Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit einen Wert von ca.  $370 \text{ mA h g}^{-1}$ <sup>[31]</sup> erreicht, ist die Kapazität für die Interkalation meist großer Anionen mit ca.  $30\text{--}120 \text{ mA h g}^{-1}$ <sup>[23,24,33–37]</sup> deutlich geringer.

CARLIN *et al.* veröffentlichten 1994<sup>[38]</sup> eine Studie zur elektrochemischen Interkalation der Ionen verschiedener ionischer Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, ILs) mit den Kationen 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $\text{EMIm}^+$ ) und 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium ( $\text{DMPIIm}^+$ )



und den Anionen Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ), Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), Tetrachloroaluminat ( $\text{AlCl}_4^-$ ), Trifluoromethansulfonat ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) und Benzoat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ ) in Graphit zum Bau einer Sekundärbatterie. Trotz der moderaten COULOMB-Effizienz (Verhältnis der geflossenen Ladungen während der Deinterkalation zur geflossenen Ladung während der Interkalation) von maximal 85 %<sup>[38]</sup> ist der einfache Aufbau der untersuchten Sekundärbatterie ein großer Vorteil gegenüber anderen Technologien. Es werden lediglich kostengünstige Graphit-Elektroden benötigt und als Elektrolyt wird eine reine IL verwendet. Da keine organischen Lösungsmittel eingesetzt werden müssen, ist die Batterie somit auch nicht brennbar.

Es folgten weitere Patente<sup>[39,40]</sup> und einige Studien über die elektrochemische Interkalation verschiedener Kationen wie  $\text{Li}^+$ ,<sup>[41,42]</sup>  $\text{Na}^+$ ,<sup>[41]</sup>  $\text{K}^+$ <sup>[41]</sup> und Tetrabutylammonium<sup>[43]</sup> ( $\text{TBA}^+$ ) und verschiedener Anionen wie Perchlorat<sup>[41–43]</sup> ( $\text{ClO}_4^-$ ),  $\text{BF}_4^-$ <sup>[41]</sup> und  $\text{PF}_6^-$ <sup>[33,44]</sup> aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Propylencarbonat<sup>[41–43]</sup> (PC), Dimethylsulfoxid<sup>[41]</sup> (DMSO) und Ethylmethylsulfon<sup>[33]</sup> (EMS) für die Anwendung in Dual-Graphit-Zellen. In diesen Systemen geht ein wesentlicher Vorteil der Batterie von CARLIN *et al.*<sup>[38]</sup> jedoch wieder verloren. Durch den Einsatz organischer Lösungsmittel weisen die Zellen eine gewisse Brennbarkeit auf.

Ein großes Problem für die Anwendung stellt jedoch vor allem die durchweg niedrige COULOMB-Effizienz der untersuchten Systeme dar. Ein wesentlicher Grund hierfür sind die hohen Potentiale (in der Regel  $>4,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ <sup>[23,24,28,33,41,43,44]</sup>), bei denen die Interkalation von Anionen in Graphit stattfindet. Der verwendete Elektrolyt muss somit eine sehr hohe Oxidationsstabilität aufweisen. Dies bringt allerdings auch den Vorteil mit sich, dass, je nach Anodenmaterial, sehr hohe Zellspannungen im Bereich von 4,5–5 V realisierbar sind, was sich direkt auf die speicherbare Energie auswirkt. Kathodenmaterialien für gewöhnliche Lithium-Ionen-Zellen ermöglichen bis auf wenige Ausnahmen lediglich Zellspannungen bis ca. 4,2 V.<sup>[31,45]</sup>

Ein weiteres Problem stellt außerdem der Masseverlust der Graphitelektroden durch Abblättern von Graphitschichten, sogenannte Exfoliation, durch die Interkalation großer Kationen<sup>[43]</sup> (z.B.  $\text{TBA}^+$ ) oder Kointerkalation von Molekülen organischer Lösungsmittel mit Kationen bzw. Anionen<sup>[23,24,33,36,42]</sup> dar. Kointerkalation kann durch die Bildung einer Passivierungsschicht, der *solid electrolyte interphase* (SEI), an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt verhindert werden.<sup>[46]</sup> Die Bildung einer stabilen SEI hängt jedoch stark von dem

jeweiligen Elektrolyten ab und kann nicht bei allen Kombinationen aus Elektrodenmaterial und Elektrolyt erreicht werden.<sup>[46]</sup> Eine andere Möglichkeit, Kointerkalation von Lösungsmittelmoleküle an der Kathode zu verhindern, ist die Nutzung von ILs als Elektrolyt.<sup>[23,24]</sup>

Im Jahr 2000 zeigten DAHN und SEEL,<sup>[47]</sup> dass der Elektrolyt neben einer hohen Oxidationsstabilität auch eine möglichst hohe Konzentration des aktiven Salzes (im Bereich von 3–4 mol l<sup>-1</sup>) aufweisen sollte, um mit Dual-Graphit-Zellen eine zu Lithium-Ionen-Batterien vergleichbare Energiedichte zu erreichen. Da solch hohe Konzentrationen von z.B. Lithiumsalzen bei der Verwendung von IL-basierten Elektrolyten durch den starken Anstieg der Viskosität meist nicht erreichbar sind und negative Einflüsse wie steigende Viskosität und sinkende Leitfähigkeit mit sich bringen,<sup>[48]</sup> ist der Einsatz von Dual-Graphit- und Dual-Ionen-Zellen für stationäre Anwendungen, für welche die Energiedichte eine untergeordnete Rolle spielt, deutlich wahrscheinlicher.

In Dual-Ionen-Zellen können neben Graphit auch andere Anodenmaterialien verwendet werden. Im Jahr 2010 stellten THAPA *et al.*<sup>[34]</sup> eine Dual-Ionen-Zelle vor, in der TiO<sub>2</sub> als Anode und LiPF<sub>6</sub> gelöst in einem Gemisch aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) als Elektrolyt verwendet wird. Das hohe Potential des Anodenmaterials von mehr als 1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>[34]</sup> minimiert die Gefahr der Abscheidung von elementarem Lithium, wodurch die Batterie weniger anfällig gegenüber Überladung wird. Die Langzeitstabilität dieses Systems ist jedoch mit etwa 90 % der Anfangskapazität nach 50 Lade-/Entladezyklen noch mangelhaft.

GUNAWARDHANA *et al.* gelang es durch Verwendung von MoO<sub>3</sub> als Anodenmaterial, ebenfalls mit LiPF<sub>6</sub> gelöst in einem EC:DMC Gemisch als Elektrolyt, die Langzeitstabilität von Dual-Ionen-Zellen deutlich zu erhöhen.<sup>[35,36]</sup> Sie erreichten nach 500 Lade-/Entladezyklen noch 91 % der Anfangskapazität, ein Wert der vergleichbar mit dem modernen Lithium-Ionen-Batterien ist.<sup>[36]</sup> Die Zellspannung dieses Systems liegt jedoch unter 3 V, was zu sehr geringen Energiedichten führt.

Ein Durchbruch gelang PLACKE *et al.* 2012<sup>[23,24]</sup> durch die Verwendung einer Lösung von LiTFSI in N-Butyl-N-methylpyrrolidinium TFSI (Pyr<sub>1,4</sub>TFSI) als Elektrolyt. Dieser Elektrolyt ist nicht zur Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit geeignet.<sup>[37,49]</sup> Stattdessen wurde als Anodenmaterial metallisches Lithium bzw. Lithiumtitanat (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) verwendet. Besonders das System mit metallischem Lithium als Anode weist mit einer Zellspannung von

ca. 4,5 V, einer außerordentlich guten Langzeitstabilität (nach 500 Lade-/Entladezyklen noch mehr als 99 % der Ausgangskapazität) und Ladegeschwindigkeiten von fast 10 C (dies entspricht dem vollständigen Laden innerhalb einer zehntel Stunde) überzeugende Eigenschaften aus. Obwohl die Energiedichte relativ gering ist (ca. 80 % der Energiedichte des Systems  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  in Kombination mit einem organischen Elektrolyten),<sup>[24]</sup> ist es aufgrund der Langzeitstabilität durchaus interessant für stationäre Anwendungen. In den folgenden Jahren wurden von der gleichen Gruppe um WINTER einige weitere Studien zum Prozess der Interkalation,<sup>[50–52]</sup> zum Einfluss des Graphits<sup>[53,54]</sup> und zur Interkalation anderer Anionen<sup>[55]</sup> veröffentlicht.

READ *et al.*<sup>[28]</sup> konnten 2014 mit einem Elektrolyten bestehend aus  $\text{LiPF}_6$ , Monofluoroethylencarbonat (FEC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Tris(hexafluoro-iso-propyl)phosphat (HFIP) Graphit-Halbzellen zur Interkalation von Lithium-Ionen als auch zur Interkalation von  $\text{PF}_6^-$  langfristig stabil zyklisieren. Die Langlebigkeit einer Dual-Graphit-Vollzelle wurde jedoch durch einen *shuttle* Mechanismus verhindert.

Im gleichen Jahr konnten ROTHERMEL *et al.*<sup>[37,56]</sup> hingegen eine Dual-Graphit-Zelle mit einem auf  $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI}$  basierenden Elektrolyten, gemischt mit kleinen Mengen Ethylensulfit (ES) zur Bildung einer stabilen SEI auf der Graphit-Anode, konstruieren, die nach 500 Lade-/Entladezyklen noch ca. 98 % der Anfangskapazität aufweist.

Ein weiterer Typ Dual-Ionen-Zelle, den die Autoren als Aluminium-Ionen-Batterie bezeichnen, wurde 2015 von LIN *et al.*<sup>[27]</sup> eingeführt. Diese Batterie besteht aus einer Aluminium-Anode, einem äquimolaren Gemisch aus  $\text{EMImCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  als Elektrolyt und Graphit als Kathode. Obwohl die Batterie eine Zellspannung von lediglich ca. 2,2 V aufweist, zeigt sie außergewöhnliche Eigenschaften. Die Autoren konnten zeigen, dass auch nach 7500 Lade-/Entladezyklen kein Kapazitätsverlust auftritt und die Batterie in weniger als einer Minute vollständig geladen werden kann.

Im gleichen Jahr wurde von AUBREY *et al.*<sup>[57]</sup> außerdem ein neues Kathodenmaterial für Dual-Ionen-Zellen auf Grundlage einer metallorganischen Gerüststruktur (engl. *metal organic framework*, MOF) entwickelt. Dieses erste Beispiel eines solchen Elektrodenmaterials demonstriert, dass durch gezielte Entwicklung auch Alternativen zu Graphit-Kathoden hergestellt werden können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen seit der Entwicklung der erste Dual-Ionen-Zellen zeigen die vielversprechenden Eigenschaften dieses Batterietyps, besonders für den stationären Einsatz auf. Die Tatsachen, dass sowohl die Kation als auch die Anionen an der Ladungsspeicherung stattfinden und die Interkalation der Anionen bei sehr hohen Potentialen stattfindet, stellen besondere Ansprüche an den Elektrolyten, auf die in Abschnitt 2.2 genauer eingegangen wird. Die GICs von Anionen, die eine zentrale Rolle in Dual-Ionen-Zellen spielen, werden in Abschnitt 2.3 näher beleuchtet.

## 2.2 Elektrolyte für Dual-Ionen-Zellen

Elektrolyte für Dual-Ionen-Zellen müssen, ähnlich wie Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien, hohe Anforderungen erfüllen. Neben einer möglichst hohen Leitfähigkeit müssen sie eine ausgesprochen hohe elektrochemische Stabilität aufweisen. Aufgrund der hohen Potentiale, bei denen die Interkalation von Anionen in Graphit stattfindet,<sup>[23,24,28,33,41,43,44]</sup> sind die Anforderungen im Hinblick auf die Oxidationsstabilität des Elektrolyten jedoch deutlich höher als bei Lithium-Ionen-Batterien mit gängigen Elektrodenmaterialien.<sup>[31,45]</sup> Des Weiteren zeigten DAHN und SEEL<sup>[47]</sup> im Jahr 2000, dass die Konzentration des elektroaktiven Salzes für die Optimierung der Energiedichte möglichst hoch sein sollte. Im Folgenden werden die Anforderungen besonders im Hinblick auf die Leitfähigkeit und die Oxidationsstabilität näher erläutert und die Eignung verschiedener Elektrolytklassen kurz diskutiert.

Die elektrische Leitfähigkeit, die gängige Elektrolyte wie z.B. Carbonate und ILs mit gelöstem Lithiumsalz aufweisen, liegt in der Regel im Bereich von mehr als  $1 \text{ mS cm}^{-1}$ <sup>[58]</sup> und ist somit ausreichend hoch, um einen zügigen Ionentransport zu gewährleisten. In Dual-Ionen-Zellen kommt es während des Ladens und Entladens allerdings auch zu einer starken Änderung der Salzkonzentration. Somit ist auch die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit relevant. Um das vorhandene elektroaktive Salz vollständig zu nutzen, ist eine ausreichend hohe Leitfähigkeit auch bei niedrigen Salzkonzentrationen nötig. Da die meisten Elektrolyte aber bereits bei niedrigen Salzkonzentrationen gute Leitfähigkeiten aufweisen,<sup>[59,60]</sup> ist auch dies kein limitierender Faktor.

Die Konzentrationsänderung des elektroaktiven Salzes im Elektrolyten ermöglicht, in Verbindung mit der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit flüssiger Elektrolyte, die Untersuchung von Ionen-Transportprozessen in einer Dual-Ionen-Zelle durch impedanzspektroskopische Messungen im sogenannten Dreielektrodenaufbau. Mit dieser Methode ist es möglich die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Halbzellen während des Betriebs zu messen. Experimentell ergeben sich jedoch einige Probleme aufgrund der Anfälligkeit der Methode für Messartefakte. Diese Probleme werden in Abschnitt 2.4 näher erläutert.

Für die Eignung von Elektrolyten zum Einsatz in Batterien ist jedoch nicht nur die absolute Leitfähigkeit relevant. Ein weiterer wichtiger Faktor sind Transferzahlen der elektroaktiven Ionen. Diese sind ein Maß für den Anteil der verschiedenen geladenen Spezies am Ladungstransport<sup>[61,62]</sup> (siehe Abschnitt 2.2.2). In diesem Punkt unterscheiden sich die Anforderungen an den Elektrolyten zwischen Lithium-Ionen-Batterien und Dual-Ionen-Zellen maßgeblich.

Im Falle von Lithium-Ionen-Batterien müssen für den Betrieb der Batterie lediglich Lithium-Ionen zwischen den Elektroden transportiert werden. Die Transferzahl der Lithium-Ionen sollte deshalb möglichst hoch sein. Diese kann durch die Verwendung von Festelektrolyten maximiert werden, da in diesen der Ladungstransport häufig fast ausschließlich durch die Mobilität einer einzigen Spezies stattfindet,<sup>[61]</sup> wodurch die Transferzahl dieser Spezies nahezu 1 wird.

Dual-Ionen-Zellen weisen hingegen zwei elektroaktive ionische Spezies auf. Während des Ladens müssen Kationen zur negativen Elektrode und gleichzeitig Anionen zur positiven Elektrode transportiert werden. Im Idealfall sollten die beiden elektroaktiven Spezies somit identische Transferzahlen aufweisen. Da in Festelektrolyten in der Regel nur eine ionische Spezies mobil ist, sind diese für die Anwendung in Dual-Ionen-Zellen nicht geeignet. Die experimentelle Bestimmung der Transferzahl ist für viele Ionen jedoch schwierig (siehe Abschnitt 2.2.2), weshalb in der Literatur stattdessen häufig die Transportzahl betrachtet wird. Diese gibt jedoch keine direkte Auskunft über den Beitrag einzelner Spezies zum Ladungstransport, insbesondere unter dem Einfluss von Konzentrationsgradienten.<sup>[63]</sup> Eine detaillierte Differenzierung dieser Größen wird in Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

Bei Betrachtung von in der Literatur berichteten Transportzahlen bieten sich Solvat-ILs (engl. *solvate ionic liquids*, SILs, siehe Abschnitt 2.2.1) für die Nutzung in Dual-Ionen-Zellen

besonders an. Sie weisen meist Transportzahlen im Bereich von 0,5 auf.<sup>[64–66]</sup> Da die Summe der Transportzahlen aller Spezies 1 beträgt und in SILs lediglich eine kationische und eine anionische Spezies vorhanden ist, sind die Transportzahlen für Anion und Kation nahezu identisch.

Besonders bei Elektrolyten auf Basis gewöhnlicher ILs wurden hingegen sehr kleine Transportzahlen von Lithium-Ionen (kleiner 0,15) berichtet,<sup>[60,67]</sup> während die Transportzahlen der Anionen im Bereich von 0,4–0,5 liegen.<sup>[60]</sup> Für Elektrolyte auf Basis von Carbonaten wurden je nach verwendeter Methode Transport- und Transferzahlen der Lithium-Ionen im Bereich von ca. 0,2–0,5 ermittelt.<sup>[68]</sup>

Wie zuvor erwähnt, stellt eine hohe elektrochemische Oxidationsstabilität eine wichtige Voraussetzung für Elektrolyte in Dual-Ionen-Zellen dar. Aufgrund der hohen Anforderungen hinsichtlich der Stabilität ist dies das wichtigste Kriterium, das bei der Suche nach geeigneten Elektrolyten berücksichtigt werden muss. Gewöhnliche carbonatbasierte Elektrolyte sind deshalb nicht ohne Weiteres geeignet, da sie sich oberhalb von 4,5 V<sup>[58]</sup> zersetzen. Dies ist einer der wesentlichen Gründe weswegen Dual-Ionen-Zellen mit Elektrolyten auf Carbonat-Basis solch niedrige COULOMB-Effizienzen<sup>[28,41–44]</sup> aufweisen. Um gute COULOMB-Effizienzen der Anioneninterkalation in Graphit zu erreichen, müssen deshalb oxidationsstabilere Elektrolyte verwendet werden. Mögliche Alternativen sind beispielsweise ILs. Diese weisen häufig sehr hohe Oxidationspotentiale von 5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li und mehr auf.<sup>[69,70]</sup>

Doch auch organische Lösungsmittel mit ausreichend hoher Oxidationsstabilität sind bekannt. Hierbei sind besonders fluorierte Carbonate und Sulfone zu nennen. Diese Lösungsmittel weisen meist ebenfalls sehr hohe Stabilitäten von mehr als 5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>[71–75]</sup> auf. Selbst bei Mischungen aus Carbonaten und Sulfonen bzw. fluorierten Carbonaten bleibt die Stabilität teilweise ähnlich hoch.<sup>[76–78]</sup>

Elektrolyte, deren Lösungsmittel reine Sulfone sind, haben jedoch einen entscheidenden Nachteil. Viele Sulfone sind bei Raumtemperatur fest,<sup>[71]</sup> bilden aber mit Lithium-Salzen eutektische Gemische, die bei Raumtemperatur flüssig sind.<sup>[71]</sup> Dies ist ein Nachteil für die Anwendung in Dual-Ionen-Zellen, da im geladenen Zustand sehr niedrige Lithium-Salz Konzentrationen erreicht werden können und dies zu einer Kristallisation des Lösungsmittels führen kann. Doch auch die Fluorierung von Carbonaten bringt einen Nachteil mit sich. Sie führt zu einer geringeren Stabilität gegenüber Reduktion.<sup>[77,78]</sup>

Die Elektrolytklasse der ILs zeigt insgesamt vielversprechende Eigenschaften. Zudem zeigen ILs in Dual-Ionen-Zellen bisher von allen untersuchten Elektrolyten die besten Resultate im Hinblick auf Effizienz und Reversibilität.<sup>[23,24,27,37]</sup> Deshalb wird diese Substanzklasse im Folgenden näher erläutert.

### 2.2.1 Ionische Flüssigkeiten

Bei ILs handelt es sich um Flüssigkeiten, die vollständig aus Ionen bestehen und somit um geschmolzene Salze. Der Begriff IL impliziert jedoch eine weitere Eigenschaft der Salze, die sie von gewöhnlichen Salzen unterscheidet. Sie verfügen über einen Schmelzpunkt von weniger als 100 °C.<sup>[79,80]</sup> Damit grenzen sie sich deutlich von gewöhnlichen Salzen ab, die meist sehr hohe Schmelzpunkte aufweisen (z.B. NaCl: 801 °C<sup>[81]</sup>).

Die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten geht auf zwei Entdeckungen aus dem frühen 20. Jahrhundert zurück. SCHALL berichtete bereits 1908 von verschiedenen Alkyl-Chinolinium-Triiodiden, deren Schmelzpunkte zwischen 30 °C und 95 °C<sup>[82]</sup> liegen und somit nach heutiger Definition zur Klasse der ILs gehören. Sechs Jahre später, im Jahr 1914, berichtete WALDEN von weiteren organischen Salzen mit niedrigen Schmelzpunkten, darunter auch Ethylammonium Nitrat (EAN), das einen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur aufweist.<sup>[83]</sup> Es handelt sich somit um den ersten Vertreter der sogenannten *room temperature ionic liquids* (RTILs), die bereits bei Raumtemperatur flüssig vorliegen.

Nach zunächst wenigen Forschungsarbeiten zu ILs entwickelte sich ein stetig wachsendes Interesse an dieser Substanzklasse. Die Anzahl an Publikationen im Zusammenhang mit ILs ist im Zeitraum von 1995 bis 2015 um mehr als das zweihundertfache gestiegen (siehe Abb. 2.2). Grund hierfür sind die vielen Anwendungsmöglichkeiten ionischer Flüssigkeiten in chemischer Synthese,<sup>[84–89]</sup> Lubrikation,<sup>[90–93]</sup> Elektrochemie,<sup>[94–108]</sup> etc.

ILs bestehen für gewöhnlich aus großen unsymmetrischen organischen Kationen und schwach koordinierenden Anionen.<sup>[109]</sup> Abb. 2.3 zeigt beispielhaft einige häufig in ILs vorkommende Kationen und Anionen.<sup>[109,110]</sup> Die Anzahl der möglichen Kationen und Anionen war bereits 1999 so groß, dass daraus unter Berücksichtigung binärer und ternärer Mischungen etwa  $10^{18}$  verschiedene RTILs generiert werden können.<sup>[109]</sup>

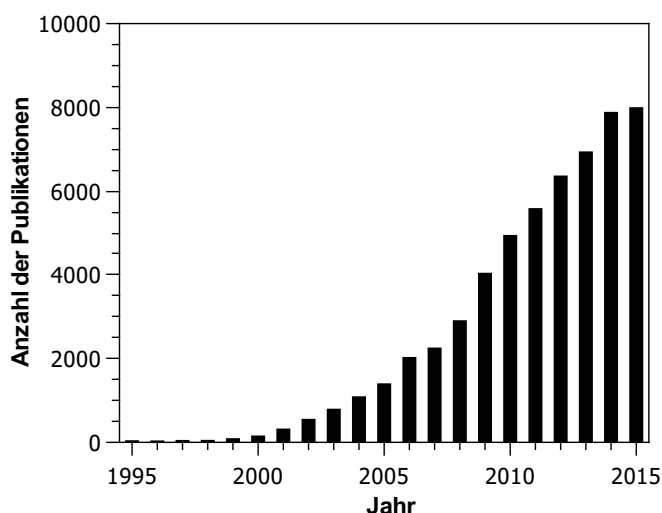


Abbildung 2.2: Anzahl der Zitationen im Zeitraum von 1995 bis 2015, die eines der Stichworte *ionic liquid* oder *ionic liquids* enthalten. Die Daten wurden mit der Datenbank *ISI Web of Science* ermittelt.

Der Grund für die niedrigen Schmelzpunkte von ILs liegt in der sehr niedrigen Gitterenthalpie, die beim Schmelzvorgang überwunden werden muss, und der Zunahme der Entropie während des Schmelzens.<sup>[111]</sup> Die Gitterenthalpie ist vor allem wegen der niedrigen Symmetrie der Kationen und der relativ schwachen Wechselwirkung mit den schwach koordinierenden Anionen sehr klein.<sup>[111]</sup>

Neben dem niedrigen Schmelzpunkt weisen ILs noch weitere vorteilhafte Eigenschaften auf. Sie sind meist thermisch sehr stabil (teilweise bis 400 °C<sup>[112]</sup>), haben aufgrund ihrer ionischen Natur meist einen vernachlässigbaren Dampfdruck<sup>[109,113]</sup> und sind somit nicht brennbar. 2006 zeigten EARLE *et al.* jedoch, dass einige ILs im Vakuum bei 200–300 °C<sup>[114]</sup> verdampft werden können.

Weitere positive Eigenschaften sind die bereits in Abschnitt 2.2 erwähnten guten Leitfähigkeiten<sup>[112,113,115,116]</sup> und die hohe elektrochemische Stabilität<sup>[69,70]</sup> der meisten ILs. Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten liegt im Allgemeinen etwas über der gewöhnlicher organischen Lösungsmittel. Niederviskose ILs weisen bei Raumtemperatur Viskositäten im Bereich von ca. 10–100 mPa s auf.<sup>[113,117–119]</sup> Sie kann jedoch auch Werte von 500 mPa s deutlich überschreiten.<sup>[113,117,120]</sup>

Ein weiteres Problem für die Anwendung in Energiespeichern wie Lithium-Ionen-Batterien ist, dass die Zugabe von Lithium-Salzen in der Regel zu einem Anstieg der Viskosität und



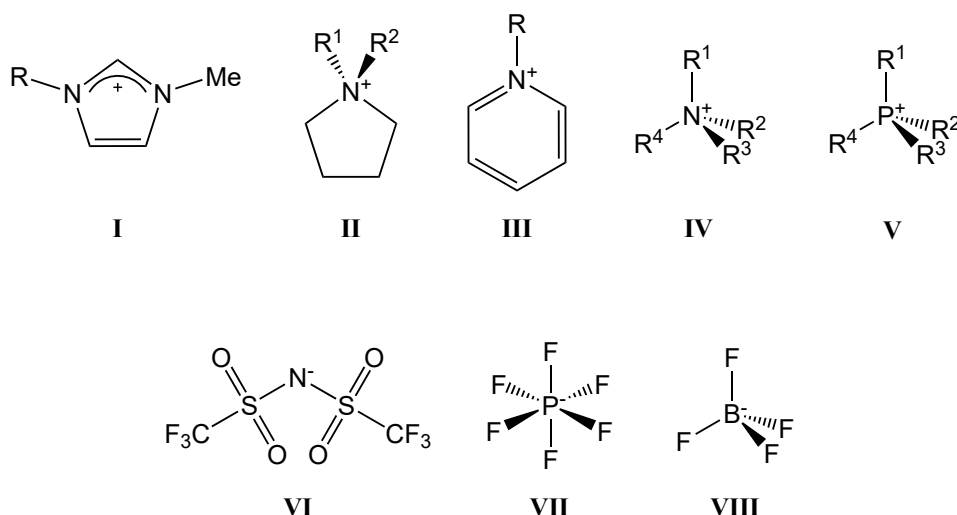


Abbildung 2.3: Häufig in ILs vorkommende Kationen (I–V) und Anionen (VI–VIII). I 1-Alkyl-3-methylimidazolium, II 1,1-Dialkylpyrrolidinium, III 1-Alkylpyridinium, IV Tetraalkylammonium, V Tetraalkylphosphonium, VI Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, VII Hexafluorophosphat, VIII Tetrafluoroborat.

einem Abfall der Leitfähigkeit führt.<sup>[48,60,67,121,122]</sup> Außerdem ist die Transportzahl von  $\text{Li}^+$  meist sehr klein (kleiner 0,15<sup>[60,67]</sup>). Dies stellt vor Allem für Dual-Ionen-Zellen ein Problem dar, da für dieses Batterie-System möglichst hohe Salz-Konzentrationen wünschenswert sind.

Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten hängen stark von den Ionen selbst ab. Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten lassen sich viele Eigenschaften gezielt einstellen. So lassen sich Acidität, Polarität, Mischbarkeit mit Lösungsmitteln, Dichte, Viskosität, etc. durch geeignete Wahl der Kombination verschiedener Ionen beeinflussen.<sup>[109]</sup>

2010 entdeckten TAMURA *et al.*<sup>[64,65]</sup> eine neue interessante Klasse von ILs, sogenannte Solvat-ILs (SILs). Sie bestehen in der Regel aus äquimolaren Mischungen von Dimethoxyoligoethylenglykol, sogenannter Glyme (siehe Abb. 2.4), und eines Lithiumsalzes (z.B. LiTFSI). Die Glyme, häufig Tri- (G3) oder Tetraglyme (G4), fungieren als LEWIS-Base und bilden ein stabiles Komplex-Kation mit der LEWIS-Säure  $\text{Li}^+$ .<sup>[64,65,123]</sup> Stabile Komplexe bilden sich jedoch nicht mit allen Lithium-Salzen. Die Menge an freiem Glyme, das nicht als  $\text{Li}(\text{Glyme})_1^+$ -Komplex vorliegt, hängt stark von der Wahl des Anions ab.<sup>[124]</sup> Dieses entscheidet damit ob es sich bei der Mischung um eine konzentrierte Lösung oder eine SIL handelt.

Werden stabile  $\text{Li}(\text{Glyme})_1^+$ -Komplexe mit langer Lebensdauer gebildet, wie bei Mischungen aus Glymen und LiTFSI oder Lithium Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid<sup>[124]</sup> (LiBETI),

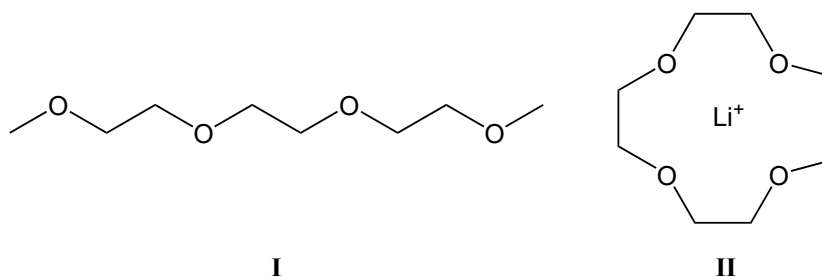


Abbildung 2.4: Struktur von (I) Triglyme und (II) dem  $\text{Li}(\text{Triglyme})_1^+$ -Komplex.

sind die Diffusionskoeffizienten des Lithium-Ions und des Glymes nahezu identisch.<sup>[64–66,123]</sup> Der kationische Komplex nimmt also die Rolle des organischen Kations in gewöhnlichen ILs ein. SILs haben viele Eigenschaften wie die relativ hohe thermische Stabilität, den vernachlässigbaren Dampfdruck, die hohe Oxidationsstabilität, die gute Leitfähigkeit und Viskositäten um 100 mPa s,<sup>[64–66,70]</sup> die ähnlich zu denen gewöhnlicher ILs sind.

Ein deutlicher Vorteil der SILs im Hinblick auf die Anwendung in Batteriesystemen ist zudem die intrinsisch hohe Konzentration an Lithium-Ionen. Somit ist es nicht nötig, weiteres Lithium-Salz zu lösen, was zu einem weiteren Anstieg der Viskosität und einem Abfall der Leitfähigkeit führen würde. Zudem liegen die Transportzahlen der  $\text{Li}(\text{Glyme})_1^+$ -Komplexe im Bereich von 0,5,<sup>[64–66]</sup> was einen großen Vorteil gegenüber gewöhnlichen ILs darstellt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass ILs viele Eigenschaften aufweisen, die für die Anwendung in Dual-Ionen-Zellen wichtig sind. Besonders die hohe Oxidationsstabilität ist ein wichtiger Grund für das überzeugende Verhalten der von PLACKE *et al.*<sup>[23,24]</sup> entwickelten Dual-Ionen-Zelle. Einer der größten Nachteile für die Anwendung in Energiespeichersystem ist der negative Einfluss von gelösten Lithium-Salz auf Leitfähigkeit und Viskosität. Zudem sind die Lithium-Transportzahlen in gewöhnlichen ILs sehr klein, was unvorteilhaft für deren Anwendung ist.

## 2.2.2 Transport- und Transferzahlen

Wichtig für die Eignung von Elektrolyten in Batterien ist neben der absoluten ionischen Leitfähigkeit auch der Beitrag der einzelnen elektroaktiven Ionen zum Ladungstransport. Um den

Anteil einzelner Ionen am Ladungstransport zu charakterisieren, werden sogenannte Transport- und Transferzahlen verwendet, die sich bei nicht-idealen jedoch grundlegend unterscheiden. Für die experimentelle Bestimmung von Transport- und Transferzahlen sind in der Literatur viele verschiedene Methoden wie die Bestimmung mittels PFG-NMR,<sup>[68]</sup> mittels potentiostatischer Polarisation<sup>[61,62,125,126]</sup> (PP), mittels galvanostatischer Polarisation<sup>[68,127]</sup> (GP), nach HITTORF und TUBANDT,<sup>[128,129]</sup> anhand von Konzentrationszellen<sup>[130,131]</sup> und anhand von Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie<sup>[132–134]</sup> (engl. *very low frequency impedance spectroscopy*, VLF-IS) bekannt. Auf eine Beschreibung der experimentellen Methoden wird an dieser Stelle verzichtet. Stattdessen wird der Unterschied zwischen Transport- und Transferzahlen näher erläutert.

Die Transportzahl ist anhand der sogenannten Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_i^s$  der verschieden Spezies  $i$  definiert. Für eine Lösung eines monovalenten Salzes MX in einem Lösungsmittel ergibt sich für die Transportzahl des Kations  $t_M$  Gleichung (2.1).<sup>[63]</sup>

$$t_M = \frac{D_M^s}{D_M^s + D_X^s} \quad (2.1)$$

Die Selbstdiffusionskoeffizienten können, unter der Annahme, dass Assoziations- und Dissoziationsreaktionen des Salzes im Vergleich zur Zeitskala der Messung schnell sind, mittels gepulster Feldgradienten-Magnetresonanz (engl. *pulsed field gradient nuclear magnetic resonance*, PFG-NMR) bestimmt werden.<sup>[63,135]</sup> Der Selbstdiffusionskoeffizient enthält Beträge des jeweiligen freien Ions und von neutralen Ionenpaaren und setzt sich aus einer gewichteten Summe der *wahren* Diffusionskoeffizienten der Ionen  $D_{M^+}$  bzw.  $D_{X^-}$  und der Ionenpaare  $D_P$ , die direkt mit den jeweiligen Mobilitäten zusammenhängen, zusammen (siehe Gleichungen (2.2a) und (2.2b)). Die Diffusion von Ionenpaaren ist allerdings vielmehr als korrelierte Bewegung von benachbarten Kationen und Anionen und nicht als Diffusion starr assoziierter Ionenpaare zu verstehen.<sup>[63]</sup>

$$D_M^s = \frac{c_{M^+}}{c_S} D_{M^+} + \frac{c_P}{c_S} D_P = D_{M^+}^{eff} + D_P^{eff} \quad (2.2a)$$

$$D_X^s = \frac{c_{X^-}}{c_S} D_{X^-} + \frac{c_P}{c_S} D_P = D_{X^-}^{eff} + D_P^{eff} \quad (2.2b)$$

Hierbei entsprechen  $c_{M^+}$ ,  $c_{X^-}$ ,  $c_P$  und  $c_S$  den Konzentrationen der Kationen, Anionen, Ionenpaare und des Salzes. Die *effektiven* Diffusionskoeffizienten  $D_{M^+}^{eff}$ ,  $D_{X^-}^{eff}$  und  $D_P^{eff}$  berücksichtigen die Wahrscheinlichkeit, mit der die Spezies als Ion (im Fall von  $D_{M^+}^{eff}$  und  $D_{X^-}^{eff}$ ) bzw. als Ionenpaar (im Fall von  $D_P^{eff}$ ) vorliegen.<sup>[63]</sup>

Die Definition der Selbstdiffusionskoeffizienten zeigt, dass bei der Berechnung der Transportzahl (siehe Gleichung (2.1)) auch die Bewegung neutraler Ionenpaare berücksichtigt werden. Dies wird besonders deutlich, wenn die Transportzahl anhand der *effektiven* Diffusionskoeffizienten ausgedrückt wird (siehe Gleichung (2.3)). Die Diffusion neutraler Aggregate trägt jedoch nicht zum effektiven Ladungstransport und somit nicht zur Leitfähigkeit des Elektrolyten bei.

$$t_M = \frac{D_{M^+}^{eff} + D_P^{eff}}{D_{M^+}^{eff} + D_{X^-}^{eff} + 2D_P^{eff}} \quad (2.3)$$

Die Transferzahl betrachtet hingegen lediglich die Teilchenbewegungen, die zum Ladungstransport beitragen, und entspricht damit dem Beitrag einzelner Ionen zur Ladungsdiffusivität. Für die kationische Spezies ergibt sich somit die Transferzahl  $t_{M^+}$  nach Gleichung (2.4).<sup>[63]</sup>

$$t_{M^+} = \frac{D_{M^+}^{eff}}{D_{M^+}^{eff} + D_{X^-}^{eff}} \quad (2.4)$$

Dieser Unterschied verdeutlicht, dass die Transferzahl für elektrochemische Energiespeicher eine deutlich größere Relevanz hat als die Transportzahl. Die Transferzahl gibt eine direkte Information über den Beitrag einer Spezies am Ladungstransport, wohingegen die Transportzahl lediglich Informationen zur Diffusionsgeschwindigkeit der entsprechenden Spezies gemittelt über freie Ionen und alle auftretenden Aggregate liefert.

Es ist wichtig anzumerken, dass die hier gezeigte Beschreibung auf Grundlage von Ionenpaaren lediglich der anschaulichen Beschreibung dient. Tatsächlich handelt es sich um die korrelierte Bewegung unterschiedlicher Spezies durch COULOMB-Wechselwirkungen. Die Berücksichtigung solcher Wechselwirkungen sollte, statt durch Konzentrationen freier Ionen und von Ionenpaaren, durch Korrelationsterme bei der Beschreibung der Teilchenflüsse geschehen.

Eine Möglichkeit der Beschreibung bietet die ONSAGER-Reziprozitätbeziehung.<sup>[136,137]</sup> Die Teilchenflüsse können demnach anhand der Gradienten der elektrochemischen Potentiale der verschiedenen Spezies  $\tilde{\mu}_i$  beschrieben werden.<sup>[61]</sup> Für eine Lösung eines monovalenten Salzes in einem neutralen Lösungsmittel ergeben sich somit für den molaren Kationenfluss  $J_+$  und den molaren Anionenfluss  $J_-$  mit der FARADAY-Konstante  $F$  die Gleichungen (2.5a) und (2.5b).

$$J_+ = - \left( \frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (2.5a)$$

$$J_- = - \left( \frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (2.5b)$$

Die Transportkoeffizienten  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$ ,  $\sigma_{+-}$  und  $\sigma_{-+}$  stehen in direktem Zusammenhang mit den Wechselwirkungen der Teilchen. Während die beiden Größen  $\sigma_{++}$  und  $\sigma_{--}$  die Kation-Kation-Wechselwirkungen und die Anion-Anion-Wechselwirkungen berücksichtigen, enthalten die Kreuzkorrelationsterme  $\sigma_{+-}$  und  $\sigma_{-+}$  die Kation-Anion-Wechselwirkungen. Diese sind laut ONSAGER<sup>[136,137]</sup> identisch, wodurch eine symmetrische Transportmatrix entsteht.

Im Falle idealer Elektrolyte treten keine Kation-Anion-Wechselwirkungen auf und es gilt  $\sigma_{+-} = 0$ .<sup>[61]</sup> Somit sind Transferzahl und Transportzahl bei idealen Elektrolyten identisch. Bei Elektrolyten, die in elektrochemischen Energiespeichern verwendet werden, handelt es sich meist um konzentrierte Elektrolyte. In diesen sind Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen nicht zu vernachlässigen und haben somit einen Einfluss auf die Teilchenflüsse.

Der Transport von Ionen in Elektrolyten lässt sich anhand dieses Ansatzes unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen beschreiben und mit anderen Theorien wie der linearen Antworttheorie von KUBO<sup>[138]</sup> verknüpfen. Zudem ist es auf Grundlage dieser Beschreibung möglich, Transferzahlen mit den unterschiedlichen Transportkoeffizienten zu verknüpfen. Dies wird in Abschnitt 3.3 genauer erläutert.

Eine andere Möglichkeit der Beschreibung der Transportprozesse unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen bietet die Theorie der MAXWELL-STEFAN-Diffusion.<sup>[139–142]</sup> Die Beschreibung anhand der MAXWELL-STEFAN-Diffusion ist hierbei äquivalent zum Ansatz nach ONSAGER.<sup>[139]</sup> Es ist jedoch nötig, die ONSAGER-Matrix zu invertieren,<sup>[141]</sup> wodurch die Verknüpfung der Transportgrößen mit der linearen Antworttheorie deutlich erschwert wird.

## 2.3 Graphit Interkalationsverbindungen

Die Schichtstruktur von Graphit ermöglicht es Atome, Moleküle und Ionen zwischen den einzelnen Schichten einzulagern.<sup>[143]</sup> Da es sich bei Graphit um ein redoxamphoter Material handelt, können sowohl Kationen als auch Anionen interkaliert werden.<sup>[32]</sup> Die Interkalation von Ionen in Graphit unter Ausbildung von GICs ist bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt. SCHAFHAEUTL beobachtete bei Zugabe von Salpetersäure zu einer Suspension von Graphit in kochender Schwefelsäure ein starkes „Schwellen“<sup>[144]</sup> und eine Änderung der Farbe hin zu einer „tiefdunkelblauen Farbe“<sup>[144]</sup> des Graphits. Es handelt sich hierbei um die erste veröffentlichte Beschreibung der Synthese einer GIC. Die Struktur der Verbindungen war zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht bekannt.

Diese wurde erst im 20. Jahrhundert mittels Röntgenbeugung an den Beispielen der Alkalimetall-<sup>[145]</sup> und der Schwefelsäure-Interkalation<sup>[146]</sup> untersucht. RÜDORFF *et al.*<sup>[146]</sup> entwickelten dabei durch die Vermessung von GICs verschiedener Zusammensetzungen bereits das heute geläufige Bild der Stufenbildung (siehe Abb. 2.5a). Die Stufe gibt hierbei an, wie viele Graphenschichten zwei Interkalantschichten voneinander trennen. Nach dem Modell von RÜDORFF werden die Zwischenräume einzeln aufgeweitet und stets nacheinander besetzt, wodurch ein Übergang zwischen verschiedenen Schichten nur durch Diffusion von Interkalantteilchen durch die Graphenschichten möglich ist. Dies ist jedoch besonders bei sehr großen Interkalanten nur schwer möglich.

DAUMAS und HÉROLD<sup>[147]</sup> entwickelten dieses Modell im Jahr 1969 weiter. Sie gingen davon aus, dass die Zwischenräume nicht streng nacheinander besetzt werden, sondern neben der Aufweitung auch eine Deformation der Schichten stattfindet (siehe Abb. 2.5b) und sich bereits zu Beginn der Interkalation in allen Zwischenräumen Interkalantteilchen befinden. Die verschiedenen Stufen kommen in diesem Fall durch die laterale Verteilung des Interkalanten zustande. Somit ist ein Übergang zwischen den Stufen in diesem verfeinerten Modell durch die, auch für große Teilchen mögliche, laterale Diffusion entlang der Zwischenräume möglich.

In beiden Modellen gibt es Graphenschichten mit unterschiedlichen Abständen. Zum einen sind (außer bei Stufe 1 Verbindungen) weiterhin Graphenschichten vorhanden, deren Abstand dem in reinem Graphit vorhandenen Abstand entspricht, und zum anderen treten

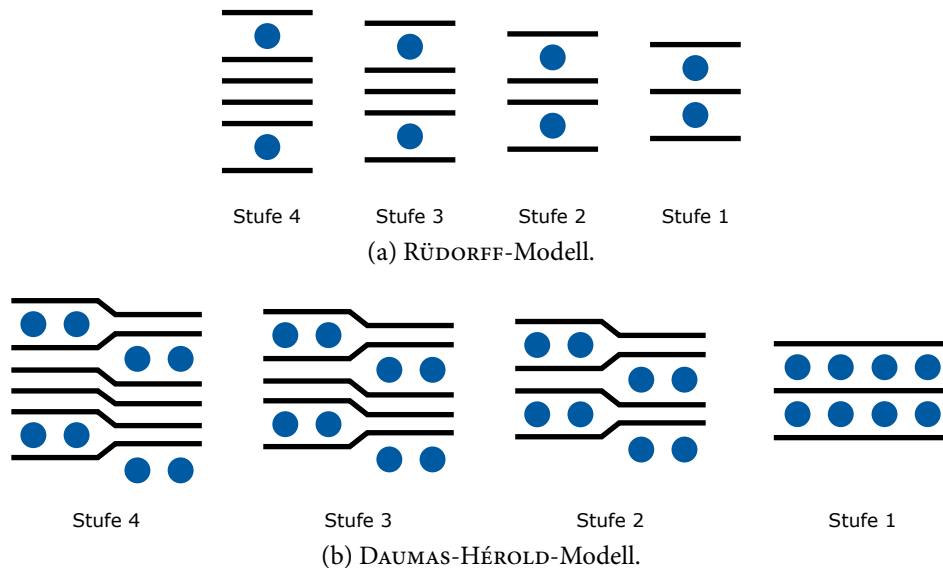


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von GICs verschiedener Stufen nach dem (a) RÜDORFF-Modell und dem (b) DAUMAS-HÉROLD-Modell. Die schwarzen Linien repräsentieren einzelne Graphenschichten und die blauen Punkte den Interkalanten.

deutlich größere Abstände zwischen Graphenschichten auf. Diese Schichten sind dann durch eine Lage des Interkalanten voneinander separiert.<sup>[146,147]</sup>

Da es sich häufig um ionische Interkalanten handelt, muss die überschüssige Ladung kompensiert werden. Dies geschieht für gewöhnlich durch Oxidation (bei Anionen) bzw. Reduktion (bei Kationen) der Graphitmatrix.<sup>[143]</sup> Doch auch bei der Interkalation von Atomen (z.B. Alkalimetallatome) findet in der Regel ein Ladungsübertrag vom Metallatom auf die Graphitmatrix statt. Weil die Graphitmatrix eine Ladung aufweist, wird zwischen Donor- (negativ geladene Graphitmatrix) und Akzeptor-GICs (positiv geladene Graphitmatrix) unterschieden.<sup>[148]</sup> Die Ladung ist dabei nahezu vollständig in den Graphenschichten lokalisiert, die direkt an eine Interkalantschicht angrenzen.<sup>[149]</sup>

Neben der Aufweitung der Schichten gibt es häufig noch eine weitere wichtige strukturelle Änderung bei GICs gegenüber Graphit. Die laterale Orientierung der Graphenschichten ändert sich durch die Interkalation. Während reiner Graphit eine Schichtfolge von ABAB aufweist, sind an eine Interkalantschicht angrenzende Graphenschichten häufig identisch orientiert (Schichtfolge AA).<sup>[150–153]</sup> Durch Interkalation von Ionen werden außerdem physikalische Eigenschaften des Graphits deutlich verändert. In der Regel steigt die elektronische

Leitfähigkeit<sup>[154–157]</sup> und bei tiefen Temperaturen kann sogar Supraleitfähigkeit erreicht werden.<sup>[158,159]</sup>

Bis heute sind viele Donor- und Akzeptor-GICs bekannt, die über verschiedene Methoden hergestellt werden können.<sup>[148,160]</sup> Besonders wichtig für die vorliegende Arbeit ist die Möglichkeit der elektrochemischen Interkalation von Ionen. Diese wurde ebenfalls bereits von RÜDORFF *et al.* im Jahr 1938<sup>[146]</sup> demonstriert. Mögliche Interkalanten, die elektrochemisch reversibel interkaliert werden können, sind beispielsweise Kationen wie Alkaliionen, EMIm<sup>+</sup>, Tetraethylammonium (Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) und DMPIIm<sup>+</sup><sup>[38,148,161,162]</sup> sowie Anionen wie HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> und TFSI<sup>-</sup>.<sup>[23,24,33,38,44,146,148,161,163,164]</sup>

Die bisher wichtigste GIC für großtechnische Anwendungen ist die Verbindung mit Lithium-Ionen. Die reversible elektrochemische Interkalation von Li<sup>+</sup> findet heutzutage in nahezu allen Lithium-Ionen-Batterien Verwendung.<sup>[31]</sup> Aufgrund der Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Graphits und wegen potentieller technischer Anwendungen (z.B. Dual-Ionen-Zellen) werden viele weitere GICs untersucht. Hierzu findet auch eine Vielzahl an Methoden Anwendung, die zum Teil komplementäre Informationen über die Verbindungen liefern.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften kommen vornehmlich Cyclovoltammetrie und Chronopotentiometrie zum Einsatz.<sup>[23,33,165,166]</sup> Diese Methoden erlauben Rückschlüsse auf die Stufenbildung, die elektrochemischen Potentiale der Interkalation und der Deinterkalation, und die Reversibilität des Prozesses. Um Informationen über die Struktur der Verbindungen zu erhalten werden meist Röntgenbeugungsmethoden verwendet.<sup>[50,145–147,159,167]</sup> Dies erlaubt die detaillierte Untersuchung der Stufenbildung und der Abstände der einzelnen Graphenschichten.

Die Expansion des Materials und strukturelle Änderungen durch die Interkalation können auch mit mikroskopischen Methoden wie Rasterkraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie untersucht werden.<sup>[41,43,168,169]</sup> Durch Wägung des Graphits, in Verbindung mit Messung der geflossenen Ladung, kann außerdem die Solvatisierung der interkalierten Spezies bestimmt werden. Möglich ist dies durch gewöhnliche Gravimetrie oder mit Hilfe einer elektrochemischen Quarzmikrowaage.<sup>[170,171]</sup>



Eine besonders interessante Methode ist die Charakterisierung mittels RAMAN-Spektroskopie, die Informationen über die Stufenbildung, Defekte, Spannungen im Material, etc. liefert.<sup>[149,172–176]</sup> Die Methode lässt sich, wie auch die meisten anderen Methoden, *in situ* mit elektrochemischen Methoden koppeln und erlaubt so eine detailliert Untersuchung. Die Charakterisierung mittels RAMAN-Spektroskopie wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

### 2.3.1 Charakterisierung von Graphit und seiner Interkalationsverbindungen mittels Raman-Spektroskopie

Das RAMAN-Spektrum von Graphit ist bereits seit den 1970er Jahren bekannt.<sup>[177,178]</sup> Es weist im wesentlichen, wie auch die Spektren anderer Kohlenstoff Allotrope, zwei intensive Banden im Wellenzahlenbereich von  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  und den intensiven Oberton einer der Banden zwischen  $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[179–182]</sup> Trotz der wenigen Peaks können verschiedene Allotrope anhand der Form, der Position und der Intensitäten dieser Banden eindeutig unterschieden werden.<sup>[180]</sup> Im Folgenden wird jedoch nur das RAMAN-Spektrum von Graphit und von GICs detaillierter erläutert.

Die beiden wichtigsten Banden erster Ordnung sind die sogenannten G- und D-Peaks. Die RAMAN-Spektren von Kohlenstoffen sind in der Regel von Schwingungen von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen dominiert (siehe Abb. 2.6).<sup>[180]</sup> Der G-Peak wird durch die  $\text{E}_{2g}$  Schwingung (siehe Abb. 2.6a) und der D-Peak durch die  $\text{A}_{1g}$  Schwingung (siehe Abb. 2.6b) erzeugt.<sup>[183,184]</sup> Diese Banden befinden sich bei ca.  $1580\text{ cm}^{-1}$ <sup>[172,177]</sup> (G-Peak) bzw. im Bereich von etwa  $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ <sup>[185]</sup> (D-Peak). Die genaue Lage des D-Peaks hängt unter anderem stark von der Wellenlänge des einfallenden Lichts ab.<sup>[182,185]</sup> Der D-Peak hat zudem eine besondere Bedeutung, da die  $\text{A}_{1g}$  Schwingung nur bei Anwesenheit von Defekten und Kanten angeregt werden kann.<sup>[180,182]</sup> Deshalb kann aus dem Intensitätsverhältnis des G- und des D-Peaks ein mittlerer Interdefektabstand bzw. eine mittlere Kristallitgröße bestimmt werden.<sup>[177,186,187]</sup> In idealem Graphit mit sehr großen Kristalliten kann der D-Peak hingegen nicht beobachtet werden.

Das Spektrum von Graphit weist zudem einen Oberton des D-Peaks, den 2D-Peak, auf, dessen Position ebenfalls von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängt.<sup>[182]</sup> Obwohl es sich um einen Oberton des D-Peaks handelt, ist der 2D-Peak auch bei Abwesenheit von

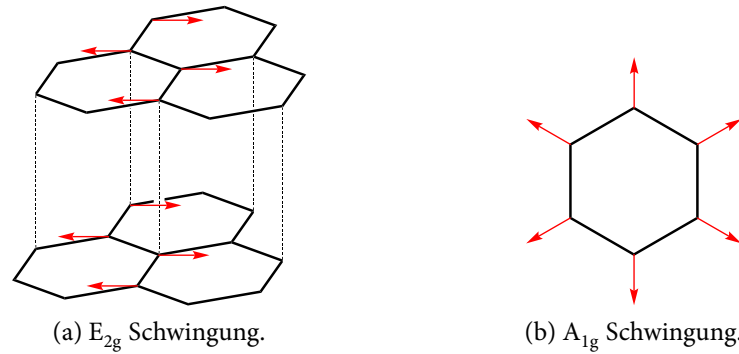


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der RAMAN-aktiven Schwingungen von Graphit, die (a) zur G-Bande und (b) zur D-Bande führen. Die roten Pfeile zeigen die Verschiebung der Atome an. Die  $A_{1g}$  Schwingung ist nur aktiv, wenn Defekte oder Kanten vorhanden sind.

Defekten vorhanden.<sup>[181,188]</sup> Die Form und die Intensität des 2D-Peaks hängt stark von der Anzahl der Graphenlagen ab.<sup>[181]</sup> Während das RAMAN-Spektrum einer einzelnen Graphenlage eine einzelne scharfe Bande mit sehr hoher Intensität (intensiver als die des G-Peaks) aufweist, besteht die 2D-Bande von mehrlagigem Graphen und Graphit aus mehreren Komponenten und hat deutlich geringere Intensitäten.<sup>[181]</sup>

Die Position des G-Peaks hängt, im Gegensatz zur denen des D- und des 2D-Peaks, nicht von der Energie des gestreuten Lichts ab.<sup>[182,185]</sup> Sie hängt jedoch von der Elektronenkonzentration und somit von der Dotierung des Graphits ab.<sup>[189,190]</sup> Einen Rückschluss darauf, ob die Elektronenkonzentration höher oder niedriger als von reinem Graphit ist, erlaubt die Position des G-Peaks allerdings nicht. Sowohl mit steigender als auch mit sinkender Elektronenkonzentration (ausgehend von reinem Graphit) kommt es zu einer Blauverschiebung des G-Peaks.<sup>[189,190]</sup> Zudem nimmt die Halbwertsbreite des Peaks mit zunehmender Dotierung ab.<sup>[189,190]</sup>

Dotierung führt auch zu einer Änderung der Position des D-Peaks und des 2D-Peaks.<sup>[189–191]</sup> Im Fall dieser Peaks hängt die Verschiebung davon ab, ob es sich um eine p- oder eine n-Dotierung handelt. Mit sinkender Elektronenkonzentration verschieben sich die Peaks zu höheren Wellenzahlen.<sup>[189–191]</sup> Zusätzlich ändert sich das Intensitätsverhältnis des 2D-Peaks und des G-Peaks deutlich.<sup>[189,190]</sup> ZAFAR *et al.* zeigten 2013<sup>[192]</sup> am Beispiel von

Stickstoff dotiertem Graphen allerdings, dass auch diese Faktoren kein sicheres Mittel zum Abschätzen der Elektronenkonzentration sind, da auch durch die Dotierung vorhandene Spannungen im Material einen Einfluss auf die Peakpositionen haben.

Spannungen im Material haben in der Tat einen deutlichen Einfluss auf die Positionen der G- und des 2D-Peaks. Beide Peaks zeigen eine deutliche Rotverschiebung mit zunehmender Spannung.<sup>[193–195]</sup> Im Fall uniaxialer Spannungen tritt aufgrund der Deformierung der Kohlenstoff-Sechsringe zudem eine Aufspaltung des G-Peaks auf.<sup>[193,195]</sup> Da diese Deformierung essentiell für den Einfluss auf die Schwingungen ist, hat auch die Orientierung der Spannung relativ zu den Sechsringen einen Einfluss auf die Stärke der Rotverschiebung.<sup>[193]</sup>

Wegen der Vielzahl der Einflüsse auf Position, Intensität und Form der wenigen vorhandenen Peaks ist bereits die Interpretation der RAMAN-Spektren von reinem graphitischem Material ausgesprochen anspruchsvoll. Sie erlauben jedoch auch Rückschlüsse auf viele interessante Eigenschaften des Graphits. Durch Interkalation von Ionen in die Graphitmatrix kommen noch einige weitere Einflüsse auf die RAMAN-Spektren hinzu.

Die auffälligste Änderung des RAMAN-Spektrums durch Interkalation von Ionen ist die Aufspaltung des G-Peaks in zwei  $E_{2g}$ -Banden. Diese Aufspaltung ist jedoch nur bei GICs mit Stufen, die größer als 2 sind, zu beobachten. Eine Erklärung hierfür liefert das *Nearest Layer Model* von NEMANICH *et al.*<sup>[172]</sup> In GICs mit einer Stufe von 3 oder höher liegen Graphenschichten in zwei verschiedenen Umgebungen vor. Entweder befinden sie sich zwischen zwei anderen Graphenschichten (innere Schichten) oder zwischen einer Graphenschicht und einer Interkalantschicht (Randschichten).<sup>[172]</sup> Aufgrund der unterschiedlichen Umgebung weisen diese Schichten auch unterschiedliche Schwingungsfrequenzen auf und die G-Bande spaltet sich auf. Die Bande bei höheren Wellenzahlen entsteht hierbei durch die Schwingung der interkalantnahen Schichten und die Bande bei niedrigeren Wellenzahlen durch die Schwingung der Schichten, die sich zwischen anderen Graphenschichten befinden.<sup>[172]</sup>

Zudem kommt es zu einer Blauverschiebung der beiden Peaks mit zunehmender Interkalation.<sup>[149,174,196,197]</sup> Diese Verschiebung und die Zuordnung der Peaks zu inneren Schichten und Randschichten kann durch die Ladung der verschiedenen Schichten begründet werden. Bei der Interkalation von Ionen muss eine Ladungskompensation stattfinden, die dazu führt,

dass auch die Graphitmatrix eine Ladung aufweist. Dies führt äquivalent zur Dotierung von Graphit zu einer Blauverschiebung der Peaks. Da die Ladung jedoch großteils in den Randschichten lokalisiert ist und die inneren Schichten weitgehend neutral vorliegen, ist die Bande bei höheren Wellenzahlen der Schwingung der Randschichten zuzuordnen.<sup>[149]</sup> Bei Stufe 2 und Stufe 1 GICs ist hingegen nur noch eine  $E_{2g}$ -Bande vorhanden, da nur noch Randschichten vorliegen.<sup>[149,172]</sup> Gegenüber der ursprünglichen G-Bande ist diese jedoch ebenfalls stark blauverschoben.<sup>[149,172]</sup>

Das Intensitätsverhältnis  $I_i/I_r$  der beiden  $E_{2g}$ -Banden ändert sich in Abhängigkeit der Stufe deutlich. Bei Kenntnis des Verhältnisses der Streuquerschnitte der inneren Schichten und der Randschichten  $\sigma_i/\sigma_r$  lässt sich somit die Stufe  $n$  nach Gleichung (2.6) bestimmen.<sup>[198]</sup>

$$\frac{I_i}{I_b} = \frac{\sigma_i}{\sigma_r} \frac{n-2}{2} \quad (2.6)$$

Die partielle Oxidation oder Reduktion der Graphitmatrix hat, wie auch bei der Änderung der Elektronenkonzentration durch Dotierung, ebenfalls einen Einfluss auf die Position der anderen Peaks. Diese verschieben sich zu höheren bzw. niedrigeren Wellenzahlen, wenn die Elektronenkonzentration sinkt bzw. steigt. Abgesehen von der Aufspaltung des G-Peaks kommt es bei der Interkalation in der Regel auch zur Ausbildung von Spannungen im Material, da die Interkalation dem DAUMAS-HÉROLD-Modell folgt.<sup>[149,197]</sup> Diese Spannungen wirken sich besonders stark auf den 2D-Peak aus, der gut geeignet ist, um Spannungen im Material zu detektieren.

Während der elektrochemischen Interkalation von Ionen ändert sich außerdem auch die Intensität des D-Peaks. Bei der Interkalation sinkt die Intensität des Peaks und steigt während der Deinterkalation wieder deutlich an, teilweise auch über die Ausgangsintensität.<sup>[176,197]</sup> Die Menge an Defekten wird also durch die Interkalation verringert und während der Deinterkalation werden neue Defekte induziert. Außerdem können durch *in situ* Messungen während der elektrochemischen Interkalation, durch Beobachtung der Aufspaltung des G-Peaks, Spannungsbereich der Bildung verschiedener Stufen zugeordnet werden.<sup>[197]</sup>

*In situ* RAMAN-Messungen sind somit eine große Hilfe bei der Interpretation elektrochemischer Daten und geben darüber hinaus viele Informationen über Veränderungen im graphitischen Material im Hinblick auf Defekte, Elektronenkonzentration, Spannungen im Material,

etc. Diese Fülle an Einflüssen bringt jedoch auch einen der größten Nachteile mit sich. Die Interpretation der Spektren ist ausgesprochen anspruchsvoll, da die Position, Intensität und Form aller vorhandenen Banden durch viele Faktoren beeinflusst werden. Zum Teil beeinflussen verschiedene Materialveränderungen die gleichen Peaks jedoch in gleicher Weise und nur die Kombination aller beobachteten Veränderungen und weitere Informationen über die Prozesse aus anderen Methoden ermöglichen eine Interpretation der Spektren.

## 2.4 Artefakte in der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Die EIS ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung elektrochemischer Systeme<sup>[199–203]</sup> und ermöglicht es, Prozesse, die auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, zu separieren. Mittels EIS ist es möglich, Informationen über Ladungstransfer, Ionen- und Elektronentransport, Doppelschichtbildung, Diffusionsprozesse, etc. zu erhalten. Die Methode beruht auf dem Anlegen einer Wechselspannung (potentiostatische Kontrolle) oder eines Wechselstroms (galvanostatische Kontrolle) und der Messung der jeweils anderen Größe. Die Interpretation der gemessenen Impedanzspektren findet häufig auf Grundlage elektrischer Äquivalentschaltkreise, bestehend aus elektrischen Bauteilen wie Widerständen, Kondensatoren und Spulen, statt.<sup>[204,205]</sup> Es finden jedoch auch komplexere Impedanzausdrücke,<sup>[206–211]</sup> z.B. zur Beschreibung von Diffusionsphänomenen,<sup>[208,211]</sup> Anwendung, die als neue *elektrische Bauteile* definiert werden und so in Äquivalentschaltkreisen verwendet werden können.

EIS kann prinzipiell im Zwei-, Drei- und Vierelektrodenaufbau durchgeführt werden (siehe Abb. 2.7). Der Zweielektrodenaufbau (siehe Abb. 2.7a) stellt eine schnelle und robuste Methode dar, um elektrochemische Systeme zu untersuchen. Das erhaltene Spektrum enthält Informationen über Prozesse im gesamten System und somit an der Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, WE), der Gegenelektrode (engl. *counter electrode*, CE) und im Elektrolyten.<sup>[212]</sup> Es ist jedoch häufig schwierig, die Prozesse der beiden Elektroden zu unterscheiden.<sup>[213]</sup>

Eine mögliche Lösung stellt der sogenannte Dreielektrodenaufbau (siehe Abb. 2.7b) dar. Dieser ermöglicht es unter idealen Bedingungen, die Impedanz einer einzelnen Elektrode

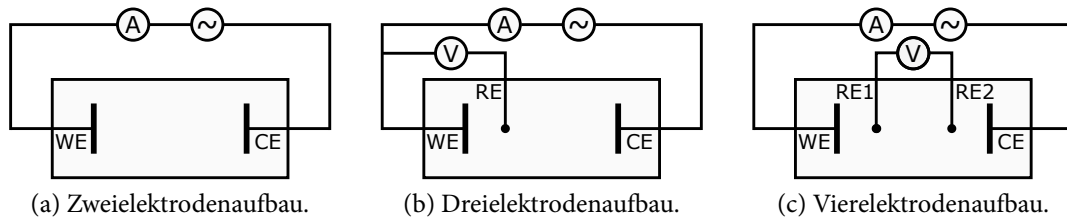


Abbildung 2.7: Schematische Skizzen des (a) Zwei-, (b) Drei- und (c) Vierelektrodenaufbaus.  $\sim$  stellt eine Wechselspannungsquelle,  $\text{A}$  einen Strommesser und  $\text{V}$  einen Spannungsmesser dar. Je nach Aufbau sind eine Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, WE), eine Gegenelektrode (engl. *counter electrode*, CE) und ein oder zwei Referenzelektroden (RE) in der Zelle vorhanden.

und dessen Grenzfläche zum Elektrolyten zu messen.<sup>[212,214]</sup> Falls die Prozesse beider Elektroden nicht von Interesse sind, kann der Vierelektrodenaufbau (siehe Abb. 2.7c) verwendet werden. Dieser ist besonders interessant, wenn die Eigenschaften von Membranen<sup>[212,214–217]</sup> oder flüssig/flüssig Grenzflächen<sup>[214]</sup> untersucht werden sollen.

Sowohl Messungen im Drei-<sup>[213,218–232]</sup> als auch im Vierelektrodenaufbau<sup>[233–236]</sup> sind jedoch sehr anfällig für Messartefakte. Im Folgenden werden einige Erkenntnisse im Hinblick auf Ursache und Vermeidung von Artefakten bei Impedanzmessungen im Dreielektrodenaufbau zusammengefasst.

Eine Ursache für Messartefakte ist der sogenannte Spannungsteiler-Effekt, den HSIEH *et al.*<sup>[218,219]</sup> im Jahr 1996 detailliert untersuchten. Wenn die Impedanz der RE im Vergleich zur Eingangsimpedanz des Messgerätes nicht vernachlässigbar klein ist, fällt ein signifikanter Teil der Spannung über die RE selbst ab. Da auch die RE in der Regel eine komplexe Impedanz aufweist, ist der Anteil der Spannung, die über die RE abfällt, frequenzabhängig. Dies kann zu Artefakten in Form von kapazitiven Halbkreisen und induktiven Schleifen im NYQUIST-Diagramm im gesamten Frequenzbereich führen.<sup>[218]</sup> Zudem ist es möglich, dass die scheinbare Impedanz der untersuchten Elektrode deutlich höher oder niedriger ausfällt als die tatsächliche Impedanz der Elektrode. Moderne Impedanzanalysatoren weisen jedoch meist ausgesprochen hohe Eingangsimpedanzen mit einem Eingangswiderstand von mehr als  $1\text{ T}\Omega$  und eine Eingangskapazität von lediglich  $10\text{ pF}$  auf. Der Spannungsteiler-Effekt ist bei Systemen mit flüssigen Elektrolyten deshalb meist zu vernachlässigen. Bei der Untersuchung von Festelektrolyten kann dieser jedoch relevant werden, da im Fall von Elektrolyten mit niedriger Leitfähigkeit der Kontaktwiderstand der RE sehr hoch werden kann.<sup>[218,219]</sup>

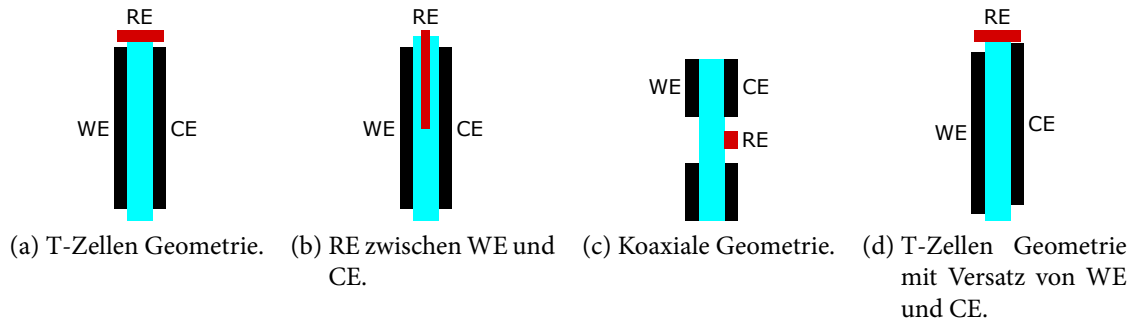


Abbildung 2.8: Schematische Skizzen (a)–(c) verschiedener Zellgeometrien im Dreielektrodenaufbau und (d) Darstellung eines geometrischen Versatzes der WE und der CE. In Schwarz sind die WE und die CE, in Rot die RE und in Blau der Elektrolyt dargestellt.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Voraussetzung, dass sich die RE auf einer Äquipotentiallinie befinden sollte.<sup>[237,238]</sup> Die RE *spürt* aufgrund ihrer Ausdehnung jedoch meist viele Äquipotentiallinien gleichzeitig, die, aufgrund frequenzabhängiger Stromverteilungen, zudem von der Frequenz abhängen können.<sup>[224,232]</sup> Deshalb ist die Positionierung der RE im Dreielektrodenaufbau sehr wichtig und eine falsche Positionierung kann ebenfalls zu ungenauen Messergebnissen und Messartefakten in Form induktiver Schleifen und kapazitiver Halbkreise im NYQUIST-Diagramm führen.<sup>[220,221,224,229–232,239,240]</sup> Die Positionierung erweist sich als besonders kritisch bei Messungen in Aufbauten, wie sie zur Untersuchung von Batteriesystemen verwendet werden. Die Abbildungen 2.8a–2.8c zeigen schematisch einige typische Zellgeometrien. Sobald die RE nicht exakt mittig positioniert ist (z.B. in T-Zellen Geometrie, siehe Abb. 2.8a) kann dies zu Messartefakten führen.<sup>[229]</sup> Die meisten Studien zeigen, dass die RE am besten koaxial<sup>[230,231]</sup> (siehe Abb. 2.8c) oder außerhalb der WE/CE-Anordnung<sup>[232,239]</sup> (z.B. T-Zellen Geometrie, siehe Abb. 2.8a) positioniert werden sollte.

Außerdem hat auch die Positionierung der WE und der CE einen deutlichen Einfluss auf die Äquipotentiallinien. Ein Versatz der Elektroden (siehe Abb. 2.8d) führt zu einem inhomogenen Verlauf derselben und somit zu Messartefakten.<sup>[224,225,229,231,239]</sup> Der Einfluss der Positionierung ist besonders bei sehr geringen Abständen der WE und der CE kritisch, bei größeren Abständen ergeben sich hingegen geringere Probleme durch den Versatz von WE und CE.<sup>[231]</sup> 12 Allerdings sind auch relativ hohe Impedanzen der WE und der CE im Vergleich zum Elektrolytwiderstand, und somit kleine Elektroden mit kleinen Abständen, vorteilhaft,

um Probleme durch die Positionierung der Elektroden zu verhindern.<sup>[229,241]</sup> Dies zeigt bereits, dass verschiedene Einflüsse, die zu Messartefakten führen, teilweise entgegengesetzten Anforderungen an die Zellgeometrie stellen.

Eine weitere Ursache für Messartefakte bei impedanzspektroskopischen Messungen im Dreielektrodenaufbau sind elektrische Asymmetrien, die ebenfalls zu induktiven und kapazitiven Artefakten wie auch zu ungenauen Messergebnissen führen können.<sup>[224,225,229,231]</sup> Unter elektrischen Asymmetrien sind Unterschiede der frequenzabhängigen Impedanzen der einzelnen Elektroden und somit der Zeitkonstanten der ablaufenden Prozesse zu verstehen. Werden die Unterschiede der elektrochemischen Charakteristiken zu groß, kann die Impedanz der CE die gemessene Impedanz der WE beeinflussen und zu einer *Kreuzkontamination* führen.<sup>[224,225,229,231]</sup>

All diese Probleme zeigen, dass die Verlässlichkeit gemessener Impedanzen für jedes elektrochemische System und jede Zellgeometrie überprüft werden sollte. Dies ist möglich, indem Messungen an symmetrischen Zellen, also Zellen mit zwei identischen Elektroden, im Zweielektrodenaufbau durchgeführt werden. Durch Halbieren der gemessenen Impedanz kann so die tatsächliche Impedanz der einzelnen Elektroden bestimmt<sup>[239,242]</sup> und mit dem Ergebnis der Messung im Dreielektrodenaufbau verglichen werden.

Doch auch wenn weder geometrische noch elektrische Asymmetrien vorhanden sind und die RE ideal positioniert ist, können aufgrund von Streukapazitäten Messartefakte bei Messungen im Dreielektrodenaufbau auftreten.<sup>[222,227]</sup> Bei Streukapazitäten handelt es sich um parasitäre Kapazitäten, die durch elektronische Leiter zustande kommen, die relative nah zueinander verlaufen und durch ein Dielektrikum getrennt sind (siehe Abb. 2.9).

Im Jahr 2001 entwickelte FLETCHER<sup>[222]</sup> ein Modell zur Beschreibung von Artefakten durch Streukapazitäten auf Grundlage eines elektrischen Netzwerks, in dem er die Streukapazitäten durch Kondensatoren zwischen den Elektroden beschreibt (siehe Abb. 2.10). Mit diesem Modell konnte FLETCHER zeigen, dass auch bei idealer Positionierung identischer Elektroden kapazitive und induktive Messartefakte aufgrund von Streukapazitäten auftreten. Da es nicht möglich ist, Streukapazitäten vollständig zu verhindern, sondern lediglich sie zu minimieren, sind vollständig artefaktfreie Impedanzmessungen im Dreielektrodenaufbau nicht möglich.<sup>[222]</sup> Sind die Streukapazitäten sehr klein, können die Artefakte jedoch häufig vernachlässigt werden. Einer der größten Nachteile dieser Beschreibung war allerdings, dass alle



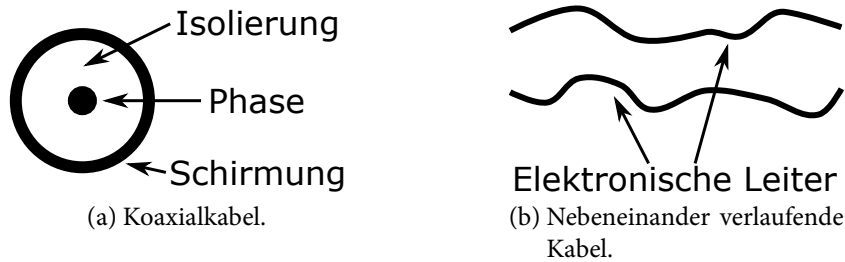


Abbildung 2.9: Streukapazitäten treten zwischen nah beieinander verlaufenden elektronischen Leitern auf, die durch ein Dielektrikum getrennt sind, z.B. (a) zwischen Schirmung und Phase eines Koaxialkabels oder (b) zwischen nebeneinander verlaufenden Kabeln.

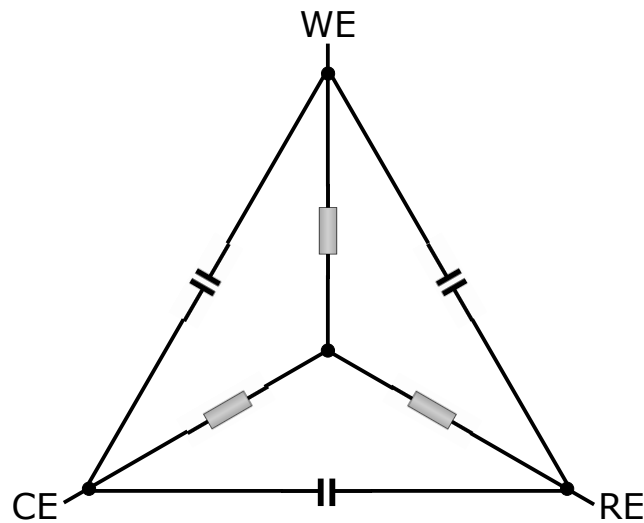


Abbildung 2.10: Elektrisches Netzwerk zur Beschreibung von Impedanzmessungen im Dreielektrodenaufbau unter Berücksichtigung von Streukapazitäten. Die Elektroden werden als rein resistiv angesehen und die Streukapazitäten werden durch Kondensatoren zwischen den Elektroden beschrieben.

Elektroden als rein resistiv angesehen werden. In der Realität weisen Elektroden jedoch stets komplexe Impedanzen auf.

Dieses Problem behoben SADKOWSKI *et al.*<sup>[227]</sup> im Jahr 2010 teilweise, indem sie das Modell von FLETCHER aufgriffen und die WE durch eine komplexe Impedanz beschrieben. Sowohl die CE als auch die RE wurden jedoch weiterhin durch rein resistives Verhalten beschrieben. Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass sowohl kapazitive als auch induktive Artefakte im gesamten Frequenzbereich resultieren können.

Zusammenfassend zeigt sich, dass EIS im Dreielektrodenaufbau eine Methode mit hoher Anfälligkeit für Messartefakte darstellt. Alle der hier dargelegten Ursachen können hierbei sowohl den Betrag der gemessenen Werte beeinflussen, als auch zu kapazitiven und induktiven Artefakten führen. Besonders kritisch sind hierbei kapazitive Artefakte, da diese oft schwierig als solche zu identifizieren sind und deshalb leicht fehlinterpretiert werden können. Induktive Artefakte sind hingegen relativ leicht zu erkennen, da elektrochemische Systeme in der Regel keine induktiven Impedanzen aufweisen.<sup>[204]</sup> Um verlässliche Impedanzmessungen im Dreielektrodenaufbau durchführen zu können, muss der genutzte Aufbau somit wie bereits erwähnt für jedes System, beispielsweise anhand von Messungen in symmetrischen Zellen, überprüft werden.

### 3 Kumulativer Teil

Im kumulativen Teil dieser Dissertation befinden sich eine Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse, die in den unten aufgeführten Publikationen veröffentlicht wurden, sowie eine Diskussion des jeweiligen Eigenanteils. Die gezeigten Grafiken wurden hierzu übersetzt und ggf. nachbearbeitet. Die Urheberrechte liegen bei den jeweiligen Fachzeitschriften. Weiterführende und detailliertere Informationen sowie experimentelle Details sind in folgenden Publikationen zu finden:

M. Balabajew, B. Roling, „Minimizing Artifacts in Three-electrode Double Layer Capacitance Measurements Caused by Stray Capacitances.“, *Electrochim. Acta* **2015**, 176, 907–918.

M. Balabajew, T. Kranz, B. Roling, „Ion-Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing a Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI Mixture as Electrolyte.“, *ChemElectroChem* **2015**, 2, 1991–2000.

F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, „Li<sup>+</sup> Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances.“, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A714–A721.

M. Balabajew, H. Reinhardt, N. Bock, M. Duchardt, S. R. Kachel, N. Hampp, B. Roling „In-Situ Raman Study of the Intercalation of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid Ions in Graphite inside a Dual-Ion Cell.“. *Electrochim. Acta*, *in press*.

### **3.1 Minimierung von Artefakten in Dreielektrodenmessungen von Doppelschichtkapazitäten verursacht durch Streukapazitäten**

*Electrochimica Acta* 2015, 176, 907–918.

*Minimizing Artifacts in Three-electrode Double Layer Capacitance Measurements Caused by Stray Capacitances.*

**Marco Balabajew und Bernhard Roling.**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Streukapazitäten auf Artefakte in impedanzspektroskopischen Messungen von Doppelschichtkapazitäten im Dreielektrodenaufbau untersucht. Hierfür wurde ein theoretisches Modell von FLETCHER<sup>[222]</sup> weiterentwickelt und mittels gemessener Impedanzspektren verifiziert. Auf Grundlage des Modells wurde außerdem der Einfluss der Streukapazitäten auf auftretende Artefakte systematisch untersucht. Insbesondere wurde der Einfluss der Position der RE und des Verhältnisses der Doppelschichtkapazität der WE und der Streukapazitäten untersucht, da diese Parameter bei unterschiedlichen Untersuchungen häufig stark variieren.<sup>[243–247]</sup>

EIS ist eine weit verbreitete und leistungsfähige Methode, die zur Untersuchung vieler verschiedener elektrochemischer Systeme wie Batterien, Superkondensatoren, Brennstoffzellen und Farbstoffsolarzellen verwendet wird.<sup>[199–202]</sup> Die Methode erlaubt die Charakterisierung vieler verschiedener Prozesse, wie Ionen- und Elektronentransport, Doppelschichtbildung, Ladungstransferprozesse und Diffusionsphänomene. Im Zweielektrodenaufbau liefert die EIS sehr schnell und einfach viele Informationen über das untersuchte System. Allerdings können die Impedanzen des Elektrolyten und der einzelnen Elektroden in vielen Fällen nicht ohne Weiteres separiert werden.

Eine Lösung für dieses Problem stellt der Dreielektrodenaufbau dar, der unter idealen Bedingungen die Messung der Impedanz einer einzelnen Elektrode erlaubt. Impedanzspektroskopische Messungen im Dreielektrodenaufbau sind allerdings sehr anfällig für Messartefakte. Mögliche Ursachen hierfür sind beispielsweise der Spannungsteilereffekt durch zu hohe Impedanzen der RE<sup>[218]</sup> und die nicht-ideale Positionierung der RE.<sup>[229–231]</sup> Doch auch wenn diese Ursachen nicht vorhanden sind, können Artefakte durch Streukapazitäten auftreten. Da diese nicht vollständig eliminiert, sondern lediglich minimiert werden können, ist ein Verständnis des Einflusses von Streukapazitäten auf impedanzspektroskopische Messungen im Dreielektrodenaufbau von grundlegendem Interesse.

#### Theoretisches Modell

Auf Grundlage eines Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks entwickelte FLETCHER<sup>[222]</sup> im Jahr 2001 ein Modell zur Beschreibung des Einflusses von Streukapazitäten bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung eines Systems im Dreielektrodenaufbau mit rein resistiven Elektroden. Dieses Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerk überführte er außerdem in einen mathematisch äquivalenten Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis. In der Realität weisen Elektroden jedoch stets komplexe Impedanzen auf. SADKOWSKI *et al.*<sup>[227]</sup> entwickelten dieses Modell weiter und beschrieben die WE durch eine komplexe Impedanz. Sowohl für die CE als auch für die RE wurde jedoch weiterhin rein resistives Verhalten angenommen.

In dieser Arbeit wird das von FLETCHER erstmals vorgestellte Modell weiterentwickelt und für alle drei Elektroden eine serielle Schaltung eines Widerstands und eines Kondensators zur Beschreibung des Elektrolytwiderstands und der Doppelschichtkapazität der jeweiligen Elektrode verwendet. Dieser Äquivalentschaltkreis für eine einzelne Elektrode wird in der Regel bei blockierenden Elektroden verwendet. Somit ist das sich ergebende Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerk (siehe Abb. 3.1) relevant für impedanzspektroskopische Messungen mit drei blockierenden Elektroden.

Das so erhaltene Netzwerk erlaubt die Definition einer Transferfunktion  $Z_{3E}$  (siehe Gleichung (3.1)), bei der es sich um die Messgröße impedanzspektroskopischer Messungen im Dreielektrodenaufbau handelt. Es ergibt sich eine komplexe Transferfunktion (imaginäre Einheit  $j$ ), die von der Kreisfrequenz  $\omega$  und den verschiedenen im Netzwerk vorhandenen Kapazitäten  $C$  und Widerständen  $R$  abhängt.

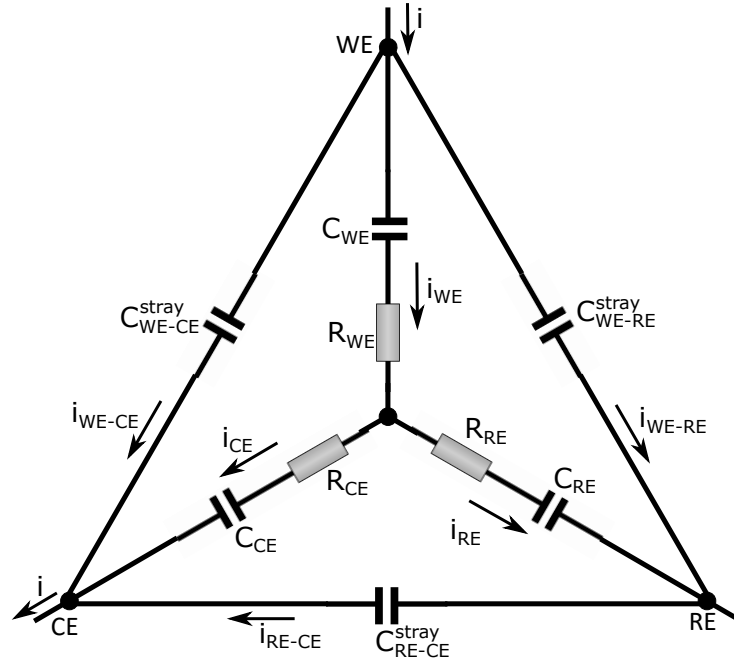


Abbildung 3.1: Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerk zur Beschreibung impedanzspektroskopischer Messungen im Dreielektrodenaufbau mit drei blockierenden Elektroden unter Berücksichtigung der Streukapazitäten. Die Elektroden werden hierbei je durch einen Widerstand und einen seriell geschalteten Kondensator sowie die Streukapazitäten durch je einen Kondensator beschrieben.

$$Z_{3E}(p) = \frac{i_{WE}Z_{WE} + i_{RE}Z_{RE}}{i} = \frac{i_{WE} \left( R_{WE} + \frac{1}{pC_{WE}} \right) + i_{RE} \left( R_{CE} + \frac{1}{pC_{RE}} \right)}{i} \quad (3.1)$$

mit  $p = j\omega$

Um die Werte der Transferfunktion zu berechnen, muss das Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerk anhand der KIRCHHOFFSchen Regeln nach den Strömen  $i_{WE}$ ,  $i_{RE}$  und  $i$  (siehe Abb. 3.1) aufgelöst werden. Für die Transferfunktion ergibt sich, bezogen auf  $p$ , schließlich eine Gleichung dritter Ordnung (siehe Gleichung (3.2)). Diese weist somit eine höhere Ordnung auf als die von SADKOWSKI<sup>[227]</sup> erhaltene Gleichung zweiter Ordnung. Die großteils sehr unübersichtlichen Ausdrücke für die Koeffizienten  $a'_1$ ,  $a'_2$ ,  $b'_1$ ,  $b'_2$  und  $b'_3$  sind in den *supporting information* der Originalpublikation<sup>[248]</sup> aufgeführt.

$$Z_{3E}(p) = \frac{1 + a'_1 p + a'_2 p^2}{b'_1 p + b'_2 p^2 + b'_3 p^3} \quad (3.2)$$

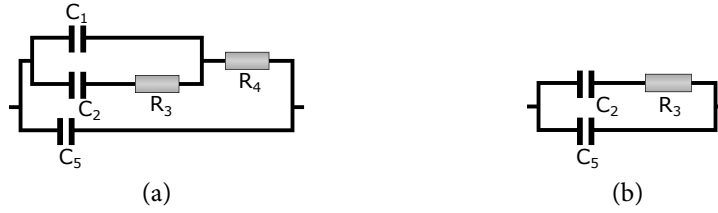


Abbildung 3.2: Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis, dessen Impedanz  $Z_{2E}$  mathematisch äquivalent zur Transferfunktion  $Z_{3E}$  des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks ist. (a) zeigt den allgemein gültigen Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis und (b) einen vereinfachten Äquivalentschaltkreis, der unter bestimmten Voraussetzungen anwendbar ist.

Die Transferfunktion kann auch durch einen Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.2a) beschrieben werden, der eine mathematisch äquivalente Impedanz  $Z_{2E}$  aufweist. Für diesen Äquivalentschaltkreis ergibt sich folgende Impedanz:

$$Z_{2E}(p) = [1 + (C_2 R_3 + C_1 R_4 + C_2 R_4) p + (C_1 C_2 R_3 R_4) p^2] \cdot [(C_1 + C_2 + C_5) p + (C_1 C_2 R_3 + C_2 C_5 R_3 + C_1 C_5 R_4 + C_2 C_5 R_4) p^2 + (C_1 C_2 C_5 R_3 R_4) p^3]^{-1} \quad (3.3)$$

Die Werte der Kapazitäten und Widerstände des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises können in Abhängigkeit der elektrischen Bauteile des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks ausgedrückt werden. Doch auch hier ergeben sich für die meisten Größen sehr unübersichtliche Gleichungen, die in den *supporting information* der Originalpublikation<sup>[248]</sup> aufgeführt sind. Die meisten dieser Größen hängen von allen im Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerk vorhandenen Widerständen und Kapazitäten ab. Lediglich für  $R_4$  und  $C_5$  ergeben sich relativ einfache Ausdrücke (siehe Gleichungen (3.4) und (3.5)). Zudem hängt  $R_4$  nur von den Streukapazitäten und den Widerständen und  $C_5$  ausschließlich von den Streukapazitäten des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks ab.

$$R_4 = [C_{RE-CE}^{streu}{}^2 (R_{CE} R_{RE} + R_{WE} (R_{CE} + R_{RE}))] \cdot [C_{WE-CE}^{streu} (C_{RE-CE}^{streu} R_{CE} - C_{WE-CE}^{streu} R_{WE}) + C_{RE-CE}^{streu} (C_{WE-RE}^{streu} R_{RE} - C_{RE-CE}^{streu} (R_{CE} + R_{RE}))]^{-1} \quad (3.4)$$

$$C_5 = C + C_{WE-RE}^{streu} + \frac{C_{WE-CE}^{streu} C_{WE-RE}^{streu}}{C_{RE-CE}^{streu}} \quad (3.5)$$

Wichtig ist hierbei jedoch, dass die Widerstände und Kapazitäten des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises keine direkte physikalische Bedeutung haben und bis auf  $C_5$  sogar negative Werte annehmen können. Für verschwindend niedrige Streukapazitäten gehen  $C_1$  und  $C_5$  gegen 0,  $C_2$  wird identisch zu  $C_{WE}$  und die Summe von  $R_3$  und  $R_4$  ergibt  $R_{WE}$ . Somit ergibt sich für diesen Grenzfall als Äquivalentschaltkreis lediglich ein Widerstand seriell verbunden mit einem Kondensator und demnach wird  $Z_{2E}$  identisch zur korrekten Impedanz der WE  $Z_{WE}$ .

### Experimentelle Verifizierung

Zur experimentellen Verifizierung des theoretischen Modells wurde zunächst das Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerk aus idealen Widerständen und Kondensatoren aufgebaut und impedanzspektroskopisch untersucht. Die Widerstände und Kondensatoren wurden hierbei so gewählt, dass sie die Situation in realen elektrochemischen Zellen gut widerspiegeln. Die Kapazitäten der WE und der CE betrugen je  $4,7 \mu\text{F}$  (typisch für Elektroden mit Flächen im Bereich von  $1 \text{ cm}^2$ ) und die Kapazität der RE betrug  $47 \text{ nF}$ , da diese meist deutlich kleinere Flächen aufweist. Für die Streukapazitäten wurde je ein Wert von  $270 \text{ pF}$  gewählt, ein typischer Wert für Kabel mit einer Länge im Bereich von Metern. Die drei Widerstände wurden zwischen  $0 \Omega$  und  $20 \text{ k}\Omega$  variiert, um verschiedene Positionen (Verhältnis von  $R_{WE}$  zu  $R_{CE}$ ) und Ausbreitungswiderstände der RE ( $R_{RE}$ ) zu simulieren. Hinsichtlich der Position der RE kann zwischen drei Situationen unterschieden werden:

- (i)  $R_{WE} \ll R_{CE}$ : RE nah an der WE (Netz1, Netz2 und Netz3).
- (ii)  $R_{WE} \gg R_{CE}$ : RE nah an der CE (Netz4, Netz5 und Netz6).
- (iii)  $R_{WE} = R_{CE}$ : RE mittig zwischen WE und CE (Netz7, Netz8 und Netz9).

Tab. 3.1 fasst die untersuchten Kombinationen (Netz1–Netz9) der Widerstände  $R_{WE}$ ,  $R_{CE}$  und  $R_{RE}$  zusammen.

Für die Netzwerke Netz9, Netz1 und Netz3 sind beispielhaft die erhaltenen Spektren in den Abbildungen 3.3–3.5 gezeigt. Für alle untersuchten Netzwerke ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den simulierten und den gemessenen Spektren. Die geringfügigen Abweichungen in der NYQUIST-Auftragung können durch Abweichungen der Kapazitäten und



Tabelle 3.1: Widerstände, die in den untersuchten Drei-Punkt-Netzwerken aus elektrischen Bauteilen verwendet wurden und Ergebnisse der Fits der gemessenen Impedanzspektren mit den Äquivalentschaltkreisen, die in Abb. 3.6 gezeigt sind. Für alle Netzwerke wurden für die Doppelschichtkapazitäten der WE und der CE ( $C_{WE}$  und  $C_{CE}$ ) Kondensatoren mit einer Kapazität von  $4,7 \mu\text{F}$  und für die Doppelschichtkapazität der RE ( $C_{RE}$ ) ein Kondensator mit einer Kapazität von  $47 \text{ nF}$  verwendet. Für alle Netzwerke wurden für alle drei Streukapazitäten ( $C_{WE-RE}^{streu}$ ,  $C_{WE-CE}^{streu}$  und  $C_{RE-CE}^{streu}$ ) Kondensatoren mit einer Kapazität von  $270 \text{ pF}$  verwendet.

Netzwerk	$R_{WE}/\Omega$	$R_{CE}/\Omega$	$R_{RE}/\Omega$	$R_{Fit}/\Omega$	$C_{Fit}/\mu\text{F}$
Netz1	51	20 000	0	23	4,71
Netz2	51	20 000	510	153	4,77
Netz3	51	20 000	20 000	153	4,80
Netz4	20 000	51	0	19 795	4,62
Netz5	20 000	51	510	19 861	4,61
Netz6	20 000	51	20 000	20 076	4,63
Netz7	10 000	10 000	0	9826	4,76
Netz8	10 000	10 000	510	9823	4,75
Netz9	10 000	10 000	20 000	9825	4,76

Widerstände der verwendeten elektrischen Bauteile von den Angaben erklärt werden. Es zeigt sich jedoch auch, dass sich in allen Fällen deutliche Abweichungen zwischen den Daten aus den impedanzspektroskopischen Messungen im Dreielektrodenaufbau und der tatsächlichen Impedanz der WE ergeben.

Das am häufigsten auftretende Artefakt ist ein kapazitiver Halbkreis bei hohen Frequenzen, der im Ursprung beginnt (siehe Abb. 3.3). Da dieser Halbkreis fälschlicherweise leicht mit den Volumeneigenschaften des Elektrolyten in Verbindung gebracht werden kann, wird dieser im Folgenden als *Pseudo-Bulk Halbkreis* bezeichnet. Zur Beschreibung solcher Impedanzspektren wird für gewöhnlich der Äquivalentschaltkreis, der in Abb. 3.6a gezeigt ist, verwendet. Der gemessene Halbkreis kann so in vielen Fällen leicht als Artefakt identifiziert werden, da die mit ihm verbundene Kapazität  $C_{Pseudo-Bulk}$  deutlich höher ist als gewöhnliche Volumenkapazitäten.

Eine weitere Form von möglichen Artefakten stellen zwei aufeinander folgende Halbkreise (einer im Bereich hoher und einer im Bereich mittlerer Frequenzen) dar (siehe Abb. 3.4). Dieser Artefakttyp kann leicht zu Fehlinterpretationen führen. Der hochfrequente Halbkreis

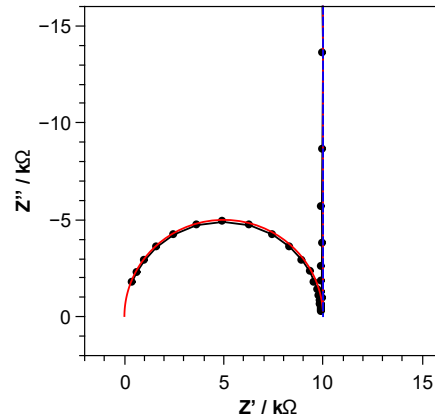


Abbildung 3.3: NYQUIST-Auftragung der gemessenen (schwarze Punkte) und simulierten (rote durchgezogene Linie) Impedanzspektren des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks Netz9 (Informationen zu den Werten siehe Tab. 3.1) im Vergleich mit dem Impedanzspektrum der WE von Netz9 (gestrichelte blaue Linie).

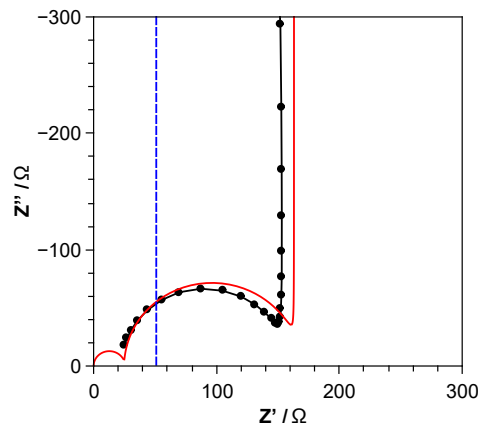


Abbildung 3.4: NYQUIST-Auftragung der gemessenen (schwarze Punkte) und simulierten (rote durchgezogene Linie) Impedanzspektren des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks Netz1 (Informationen zu den Werten siehe Tab. 3.1) im Vergleich mit dem Impedanzspektrum der WE von Netz1 (gestrichelte blaue Linie).

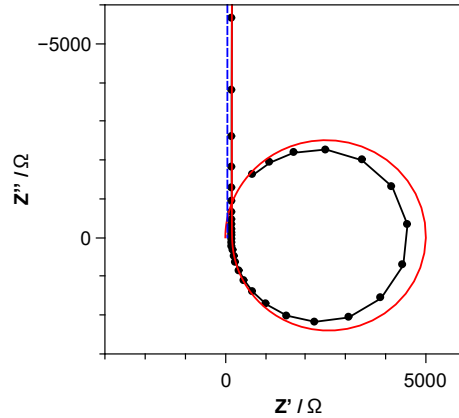


Abbildung 3.5: NYQUIST-Auftragung der gemessenen (schwarze Punkte) und simulierten (rote durchgezogene Linie) Impedanzspektren des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks Netz3 (Informationen zu den Werten siehe Tab. 3.1) im Vergleich mit dem Impedanzspektrum der WE von Netz3 (gestrichelte blaue Linie).

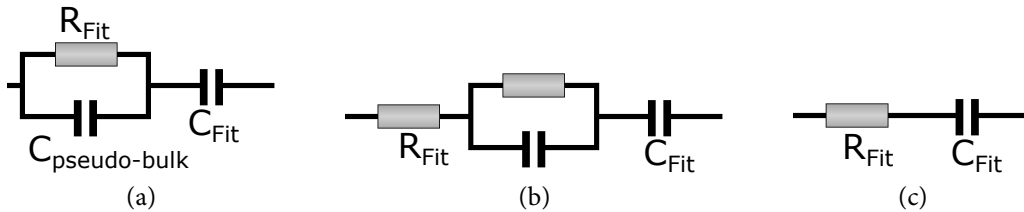


Abbildung 3.6: Konventionelle Äquivalentschaltkreise, die zum Anpassen der im Dreielektrodenaufbau gemessenen Impedanzspektren mit Doppelschichtbildung an der WE verwendet werden. (a) Dieser Äquivalentschaltkreis wurde für die Anpassung der Impedanzspektren der meisten untersuchten Netzwerke und der elektrochemischen Zellen EC1 und EC3 verwendet. Im Fall der elektrochemischen Zellen EC1 und EC3 wurde der Kondensator zur Beschreibung der Doppelschicht durch ein *constant phase element* ersetzt. (b) Dieser Äquivalentschaltkreis wurde zum Anpassen des Spektrums von Netz1 verwendet. (c) Dieser Äquivalentschaltkreise wurde zum Anpassen der Spektren von Netz2 und Netz3 verwendet.

befindet sich häufig außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs, wodurch das niederfrequente Ende des Hochfrequenz-Halbkreises (und somit der Beginn des Halbkreises im Bereich mittlerer Frequenzen) für den Elektrolytwiderstand gehalten werden kann. Derartige Impedanzspektren werden in der Regel mit einem Äquivalentschaltkreis, wie er in Abb. 3.6b gezeigt ist, angepasst. Der fälschlich als Elektrolytwiderstand interpretierte Widerstand wird hier durch den seriellen Widerstand  $R_{Fit}$  repräsentiert.

Der dritte Typ von Artefakten zeigt sich in Form einer induktiven Schleife (siehe Abb. 3.5). Da induktive Impedanzen, und insbesondere Schleifen, in elektrochemischen Systemen für gewöhnlich nicht zu erwarten sind, können diese leicht als Artefakte identifiziert werden. In einem eingeschränkten Frequenzbereich können diese Impedanzspektren mit dem in Abb. 3.6c gezeigten Äquivalentschaltkreis angepasst werden.

Artefakte in Form induktiver Schleifen und zweier Halbkreise bei hohen Frequenzen treten nur auf, wenn die RE nah an der WE positioniert ist ( $R_{WE} \ll R_{CE}$ , Netz1, Netz2 und Netz3). Der mittels Anpassung konventioneller Äquivalentschaltkreise ermittelte Widerstand  $R_{Fit}$  weist in all diesen Fällen große Abweichungen zum tatsächlichen Widerstand der WE auf (siehe Tab. 3.1).

Ist die RE nah an der CE positioniert ( $R_{WE} \gg R_{CE}$ , Netz4, Netz5 und Netz6) ist das am häufigsten auftauchende Messartefakt der *Pseudo-Bulk Halbkreis*. Obwohl für kleine Ausbreitungswiderstände der RE bei sehr hohen Frequenzen Phasenwinkel unter  $-90^\circ$  auftreten, ist dieser Effekt sehr klein und das Artefakt kann weiterhin als *Pseudo-Bulk Halbkreis* betrachtet werden. Die ermittelten Werte für  $R_{Fit}$  und  $C_{Fit}$  sind in diesem Fall leicht fehlerbehaftet (siehe Tab. 3.1).

Wird eine exakt mittig positionierte RE verwendet ( $R_{WE} = R_{CE}$ , Netz7, Netz8 und Netz9), ist das einzige auftretende Artefakt ein *Pseudo-Bulk Halbkreis*. Dies lässt sich durch eine Vereinfachung des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises (siehe Abb. 3.2b) verdeutlichen. Wenn sich die RE mittig zwischen WE und CE befindet, geht  $C_2$  gegen null und  $R_3$  gegen unendlich. Der Halbkreis entsteht somit aufgrund der Kapazität  $C_5$ , die lediglich von den Streukapazitäten abhängt. Da sich der so vereinfachte Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis und der konventionelle Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.6a) unterscheiden, ergeben sich auch in den ermittelten Werten für  $R_{Fit}$  und  $C_{Fit}$  kleine aber signifikante Abweichungen von den korrekten Werten (siehe Tab. 3.1).

Wenn das einzige auftretende Artefakt ein *Pseudo-Bulk Halbkreis* ist, bietet sich der vereinfachte Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.2b) zum Anpassen der Messdaten an. Wird dieser statt des konventionellen Äquivalentschaltkreises (siehe Abb. 3.6a) verwendet, ergeben sich verlässliche Werte für  $R_{WE}$  und  $C_{WE}$ . Die elektrochemische Messzelle sollte deshalb so konzipiert werden, dass nur ein *Pseudo-Bulk Halbkreis* als Artefakt vorhanden ist. Dies ist der Fall, wenn eine der folgenden zwei Bedingungen, die zur Vereinfachung des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises führen, in guter Näherung erfüllt ist:

$$(i) \quad Z_{WE} = Z_{CE} \text{ und } C_{WE-RE}^{streu} = C_{RE-CE}^{streu}$$

oder

$$(ii) \quad Z_{WE} = Z_{RE} \text{ und } C_{WE-RE}^{streu} = C_{RE-CE}^{streu}.$$

Zudem sollten die Streukapazitäten minimiert werden, indem möglichst kurze und aktiv geschirmte Kabel für die Messung verwendet werden. Dies führt zu kleinen Werten für  $C_5$  (siehe Abb. 3.2) und verschiebt den *Pseudo-Bulk Halbkreis* somit zu höheren Frequenzen.

#### Beschreibung echter elektrochemischer Systeme

Um die Anwendbarkeit des Modells auf Basis des Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks für reale elektrochemische Systeme zu demonstrieren, wurden drei verschiedene elektrochemische Zellen mit blockierenden Elektroden untersucht, bei denen jeweils die RE nah an der CE (EC1), nah an der WE (EC2), und mittig zwischen WE und CE (EC3) positioniert ist (siehe Abb. 3.7). Hierbei wurden Messungen mit Kabeln verschiedener Längen durchgeführt, um unterschiedlich hohe Streukapazitäten zu erzeugen.

In Zelle EC1 fällt das Potential nahezu vollständig an der WE ab, da diese eine sehr viel kleinere Fläche aufweist als die CE. Der Widerstand wird somit durch die WE dominiert und die Zelle simuliert die Situation einer RE, die nah an der CE positioniert ist (es gilt:  $R_{WE} \gg R_{CE}$ ). Die Impedanzen der WE und der RE sind aufgrund ihrer gleichen, kleinen Durchmesser nahezu identisch. Bei der Verwendung identischer Kabel ist somit die Bedingung (ii) erfüllt, die zur Vereinfachung des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises führt. Wie erwartet treten Artefakte hier nur in Form von *Pseudo-Bulk Halbkreisen* auf (siehe Abb. 3.8).

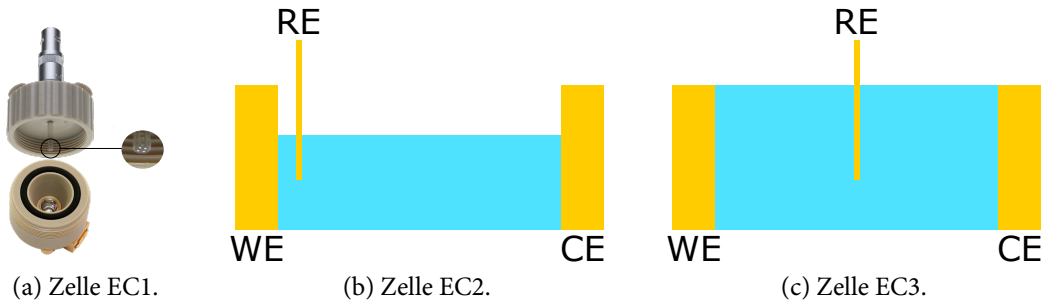


Abbildung 3.7: (a) Foto der elektrochemischen Zelle EC1 (bereitgestellt von RHD INSTRUMENTS) und schematische Darstellungen der elektrochemischen Zellen (b) EC2 und (c) EC3. Im Fall der Zelle EC1 fungiert der Platintiegel als Probenbehälter und CE und je einer der vier Platindrähte als WE und RE.

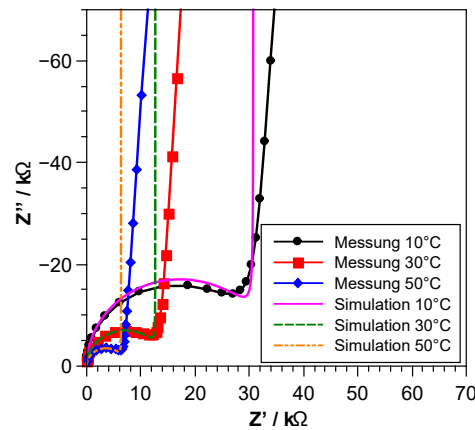


Abbildung 3.8: NYQUIST-Auftragung der gemessenen (Punkte) und simulierten (Linien) Impedanzspektren der Messzelle EC1 bei verschiedenen Temperaturen mit einer Kabellänge von 130 cm.

Aufgrund des Flächenunterschieds zwischen WE und CE bzw. RE und CE (die Fläche der CE ist sehr viel größer als die der WE und der RE) können die korrekten Impedanzen der WE und RE durch Messungen im Zweielektrodenaufbau ermittelt werden. Eine experimentelle Ermittlung der korrekten Impedanz der CE ist in diesem Aufbau nicht möglich.

Mit einer Abschätzung der Impedanz der CE ergeben sich jedoch ausgezeichnete Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und simulierten Impedanzspektren (siehe Abb. 3.8). Die geringfügigen Abweichungen bei niedrigen Frequenzen ergeben sich aus der Tatsache, dass es sich nicht um ideal blockierende Elektroden handelt. Die Messungen zeigen somit, dass das vorgestellte Modell auch auf reale Messzellen angewendet werden kann.

Wird für die Anpassung der gemessenen Spektren der konventionelle Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.6a) verwendet, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der ermittelten Werte von der Länge der verwendeten Kabel (siehe Abb. 3.9). Die Ergebnisse der Anpassungen der gemessenen und der simulierten Impedanzspektren stimmen sehr gut überein. Auffällig ist, dass alle ermittelten Elektrolytwiderstände (siehe Abb. 3.9c) niedriger sind als die tatsächlichen Elektrolytwiderstände von 34 k $\Omega$ , 14 k $\Omega$  und 7 k $\Omega$  bei 10 °C, 30 °C und 50 °C.

Desweiteren fällt die lineare Abhängigkeit der Kapazität des *Pseudo-Bulk Halbkreises* von der Kabellänge auf. Unter der Annahme, dass alle drei Streukapazitäten identisch sind, entspricht diese einem Drittel der Kapazität des *Pseudo-Bulk Halbkreises*. Es ergeben sich für alle Kabellängen Streukapazitäten in Bereich von 40–50 pF m<sup>-1</sup>. Dies stimmt gut mit den typischen Kapazitäten von Koaxialkabeln von 100 pF m<sup>-1</sup> überein, unter der Annahme, dass je zwei Kabelkapazitäten in Serie verbunden sind. Die einzelnen Streukapazitäten ergeben sich somit hauptsächlich aus den seriell verbunden Kapazitäten der einzelnen Kabel.

Die Abhängigkeiten der Doppelschichtkapazitäten und der Elektrolytwiderstände von der Kabellänge ergeben sich aus dem Unterschied zwischen dem konventionell verwendeten Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.6a) und dem vereinfachten Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.2b). Eine Transformation zwischen den beiden Schaltkreisen wie sie von FLETCHER<sup>[249]</sup> hergeleitet wurde zeigt, dass die Unterschiede zwischen den Kapazitäten und Widerständen dieser zwei Schaltkreise maßgeblich vom Verhältnis der Kapazitäten  $a = C_2/C_5$  bestimmt werden ( $C_2$  entspricht im Fall des vereinfachten Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises  $C_{WE}$  und  $C_5$  im Fall dreier identischer Streukapazitäten  $3C^{streu}$ ). Für die hier auftretenden relativ kleinen Werten für  $a$  (von 2–33) ergeben sich große Abweichungen zwischen den korrekten Werten  $C_{WE}$  und  $R_{WE}$  und den ermittelten Werten  $C_{Fit}$  und  $R_{Fit}$ . Um die Fehler der Doppelschichtkapazität und des Elektrolytwiderstands unter 5 % zu halten, muss das Verhältnis  $a$  größer als 20 bzw. 41 sein.

Zusammenfassend zeigt sich, dass *Pseudo-Bulk Halbkreise* leicht als Artefakt identifiziert werden können, da deren Kapazität sehr stark von der Kabellänge abhängt. Bei elektrochemischen Zellen mit sehr kleinen Doppelschichtkapazitäten zeigen jedoch auch die ermittelten Werte der Doppelschichtkapazität  $C_{Fit}$  als auch des Elektrolytwiderstands  $R_{Fit}$  eine starke Abhängigkeit von der Länge der bei der Messung verwendeten Kabel.

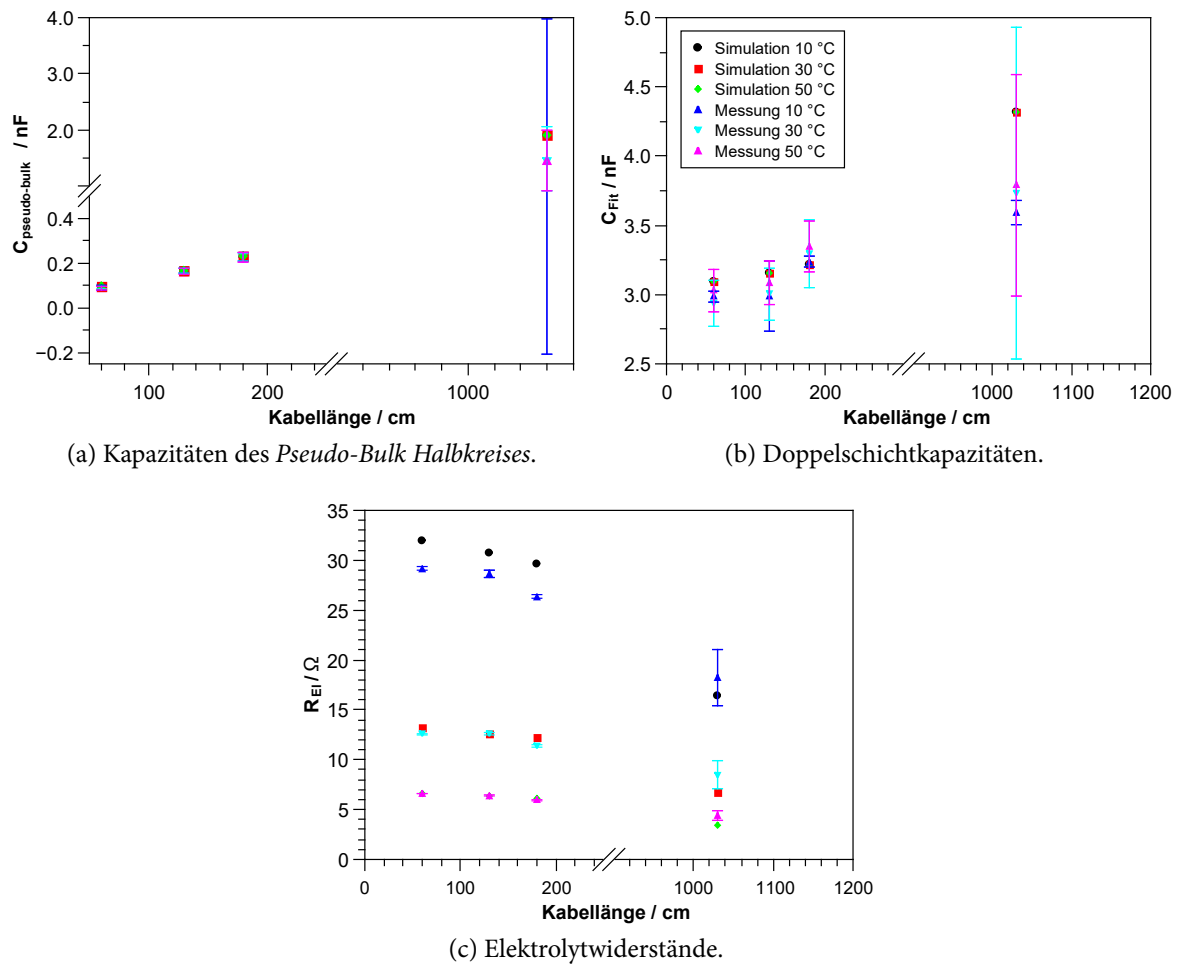


Abbildung 3.9: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen und simulierten Impedanzspektren mit dem konventionellen Äquivalentschaltkreis aus Abb. 3.6a in Abhängigkeit der Kabellänge. Die Legende in (b) gilt ebenfalls für (a) und (c).



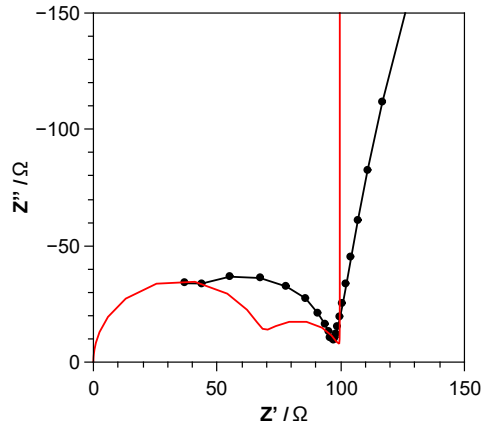


Abbildung 3.10: NYQUIST-Auftragung der gemessenen (Punkte) und simulierten (Linien) Impedanzspektren der Messzelle EC2 bei Raumtemperatur mit einer Kabellänge von 1030 cm.

In der zweiten untersuchten elektrochemischen Zelle (EC2) befindet sich die RE sehr nah an der WE (siehe Abb. 3.7b). Aufgrund der deutlich größeren Fläche der WE ist der Wert des Verhältnisses  $a$  deutlich größer als 41. Da die RE in dieser Zelle nicht mittig positioniert ist und sich die Fläche der RE und die Fläche der WE bzw. der CE (die Flächen von WE und CE sind identisch) unterscheiden, sind die Impedanzen aller drei Elektroden unterschiedlich ( $Z_{WE} \neq Z_{RE} \neq Z_{CE}$ ). Somit ist eine Vereinfachung des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises nicht möglich.

Bei dieser Zelle ergeben sich Artefakte in Form von zwei Halbkreisen (siehe Abb. 3.10). Qualitativ können diese Artefakte anhand des entwickelten Modells reproduziert werden. Da jedoch bereits kleine Änderungen an den Werten der für die Simulation genutzten Kapazitäten und Widerstände zu großen Änderungen in den simulierten Spektren führen, konnten keine Werte gefunden werden, die eine quantitative Beschreibung der Messdaten erlauben. Die Daten zeigen allerdings deutlich, dass eine Positionierung der RE in der Nähe der WE unbedingt vermieden werden sollte.

Die dritte untersuchte Zelle (EC3) kombiniert die Vorteile der Zellen EC1 und EC2. Die mittige Positionierung der RE erlaubt die Vereinfachung des Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreises, da die Impedanzen der WE und CE identisch sind. Durch die Verwendung dreier Kabel gleicher Länge ist gewährleistet, dass auch die Streukapazitäten identisch sind. Da in Zelle EC3 eine wesentlich größere WE verwendet wird als in Zelle EC1, ist auch das Verhältnis  $a = C_{WE}/3C^{streue} > 1000$  sehr groß. Dies erlaubt es die gemessenen Impedanzspektren

mit dem konventionellen Äquivalentschaltkreis (siehe Abb. 3.6a) anzupassen. Die erhaltenen Werte zeigen keine Abhängigkeit von der Kabellänge ( $R_{Fit} = 612 \Omega$ ,  $C_{Fit} = 2,1 \mu\text{F}$ ). Dieser Zelltyp ist somit am besten geeignet, um verlässliche Werte für  $R_{WE}$  und  $C_{WE}$  zu erhalten.

#### Zusammenfassung

In der hier zusammengefassten Publikation konnte das von FLETCHER<sup>[222]</sup> erstmals vorgestellte Modell eines Drei-Punkt-Äquivalentnetzwerks zur Beschreibung des Einflusses von Streukapazitäten auf impedanzspektroskopische Messungen im Dreielektrodenaufbau für die Anwendung in elektrochemischen Zellen mit drei blockierenden Elektroden weiterentwickelt werden. Indem das elektrische Netzwerk aus idealen Widerständen und idealen Kondensatoren aufgebaut und untersucht wurde, konnte das Modell verifiziert und drei unterschiedliche Arten von Artefakten ermittelt werden:

- (i) *Pseudo-Bulk Halbkreise*,
- (ii) zwei aufeinander folgende Halbkreise und
- (iii) induktive Schleifen.

Die Art der Artefakte wird hauptsächlich vom Verhältnis der Widerstände der WE und der CE,  $R_{WE}/R_{CE}$ , und vom Verhältnis der Doppelschichtkapazität der WE und der Streukapazitäten bestimmt. Gilt dabei eine der beiden Voraussetzungen, vereinfacht sich der zur Beschreibung hergeleitete Zwei-Punkt-Äquivalentschaltkreis und Artefakte treten nur in Form von *Pseudo-Bulk Halbkreisen* auf:

- (i)  $Z_{WE} = Z_{CE}$  und  $C_{WE-RE}^{streu} = C_{RE-CE}^{streu}$  oder
- (ii)  $Z_{WE} = Z_{RE}$  und  $C_{WE-RE}^{streu} = C_{RE-CE}^{streu}$ .

Desweiteren konnte das theoretische Modell erfolgreich zur Beschreibung impedanzspektroskopischer Messungen an realen elektrochemischen Zellen mit drei blockierenden Elektroden verwendet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Streukapazitäten in der Regel von den Kapazitäten der verwendeten Kabel dominiert werden. Außerdem zeigen sich zum Teil deutliche Fehler in den Werten der Doppelschichtkapazitäten und Elektrolytwiderstände, die mit Verwendung konventioneller Äquivalentschaltkreise ermittelt werden.

Um den Einfluss von Artefakten durch Streukapazitäten in impedanzspektroskopischen Messungen im Dreielektrodenaufbau mit blockierenden Elektroden zu minimieren, ergeben sich deshalb die folgenden Empfehlungen:

- Verwendung einer WE und einer CE mit nahezu identischen Impedanzen.
- Mittige Positionierung der RE zwischen WE und CE.
- Verwendung einer WE mit einer Doppelschichtkapazität, die deutlich größer als die Streukapazitäten ist.
- Verwendung von drei aktiv geschirmten Kabeln gleicher Länge.

#### **Diskussion des Eigenanteils**

Die Entwicklung des Simulationsmodells sowie die Konzeption, Durchführung und Auswertung aller Simulationen und Messungen wurden von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. Dr. ROLING übernommen. Ich verfasste das Manuskript und übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Electrochimica Acta*. Herr Prof. Dr. ROLING hat als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten am Manuskript durchgeführt. Zudem übernahm er die Betreuung des Projekts und diskutierte die Ergebnisse intensiv mit mir.

## 3.2 Ionentransportprozesse in Dual-Ionen-Zellen mit einem Gemisch aus Pyr<sub>1,4</sub>TFSI und LiTFSI als Elektrolyt

*ChemElectroChem* 2015, 12, 1991–2000.

*Ion-Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing a Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI Mixture as the Electrolyte.*

Marco Balabajew, Tobias Kranz und Bernhard Roling.

In dieser Publikation wurden Ionentransportprozesse innerhalb des Elektrolyten einer Dual-Ionen-Zelle, bestehend aus einer positiven Graphitelektrode und einer negativen Lithium-elektrode, untersucht. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von LiTFSI in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI im molaren Verhältnis von 1:3,34 verwendet. Dieser besteht somit aus drei ionischen Spezies: Li<sup>+</sup>, Pyr<sub>1,4</sub><sup>+</sup> und TFSI<sup>-</sup>. Da dem Elektrolyten während des Ladens an der negativen Elektrode Lithium-Ionen und an der positiven Elektrode TFSI-Ionen entzogen und diese während des Entladens an den entsprechenden Elektroden wieder freigesetzt werden, kommt es zu einer Änderung der Konzentration des Lithium-Salzes im Elektrolyten und zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten aller Spezies. Wegen der starken Abhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit vom Stoffmengenanteil von LiTFSI<sup>[60]</sup> führen diese Konzentrationsänderungen zu Änderungen des Elektrolytwiderstands in den Halbzellen, die mittels EIS im Dreielektrodenaufbau *in situ* verfolgt werden.

Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, wurden die Anforderungen, welche in der zuvor zusammengefassten Publikation (siehe Abschnitt 3.1) ermittelt wurden (aktiv geschirmte Kabel identischer Länge, RE mittig zwischen WE und CE),<sup>[248]</sup> soweit möglich bei den Messungen berücksichtigt. Durch Vergleich der Messergebnisse mit Ergebnissen aus Simulationen mittels FEM konnten die zeitlichen Änderungen des Elektrolytwiderstands anhand der Bildung von Konzentrationsgradienten der verschiedenen Spezies erklärt werden. Für die Bildung dieser Konzentrationsgradienten sind die unterschiedlichen Mobilitäten der drei Ionensorten entscheidend.

Die in dieser Arbeit untersuchte Dual-Ionen-Zelle zeigt, besonders im Hinblick auf Zyklenstabilität (nach 500 Zyklen noch mehr als 99 % der Anfangskapazität),<sup>[23]</sup> vielversprechende Eigenschaften für stationäre Anwendungen. Die Verwendung des Elektrolyten auf Basis der ionischen Flüssigkeit Pyr<sub>1,4</sub>TFSI ist in den hohen Potentialen, bei dem die Interkalation von TFSI<sup>-</sup> in Graphit stattfindet ( $>4,5$  V vs. Li<sup>+</sup>/Li),<sup>[23]</sup> begründet. Da in Dual-Ionen-Zellen, im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien, sowohl Kationen als auch Anionen aktiv an der Ladungsspeicherung teilnehmen, unterscheiden sich die Ionentransportprozesse im Elektrolyten dieser beiden Energiespeichersysteme grundlegend. Zur weiteren Verbesserung von Dual-Ionen-Zellen ist ein Verständnis dieser Prozesse von großer Bedeutung, weil Konzentrationsgradienten zu Diffusionswiderständen führen und somit einen direkten Einfluss auf die Leistungs- und Energiedichte des Energiespeichers haben.

#### **Impedanzspektroskopische Untersuchungen**

Mittels potentiostatischer EIS wurde zunächst der Elektrolytwiderstand in Abhängigkeit des Potentials gemessen (siehe Abb. 3.11). Das galvanostatische Laden und Entladen wurde hierfür durch potentiostatische Phasen nach Erreichen der entsprechenden Potentiale unterbrochen. Wie für den verwendeten Elektrolyten zu erwarten ist, sinkt der Elektrolytwiderstand für die gesamte Zelle während des Ladens (siehe Abb. 3.11a) und steigt während des Entladens wieder an (siehe Abb. 3.11b). Die Änderung findet hierbei sowohl während des Ladens als auch während des Entladens in zwei Schritten statt. Diese entsprechen der Bildung von GICs verschiedener Stufen.<sup>[50]</sup> Die Potentiale, bei denen die Änderungen des Elektrolytwiderstands auftreten, stimmen hierbei gut mit Erkenntnissen über die Potentiale der Interkalation und Deinterkalation aus galvanostatischen Lade-/Entladeexperimenten und cyclovoltammetrischen Messungen überein.<sup>[23,50,250]</sup>

In der Lithium-Halbzelle (zwischen Lithiumelektrode und RE) zeigen sich die gleichen Trends wie in der gesamten Zelle. Der Stoffmengenanteil von LiTFSI in dieser Halbzelle nimmt demnach während des Ladens wie zu erwarten ab. Überraschenderweise ist die Änderung des Elektrolytwiderstands zwischen RE und Lithiumelektrode jedoch ausgeprägter als zwischen Graphitelektrode und Lithiumelektrode. Zwischen Graphitelektrode und RE ist die beobachtete Änderung des Elektrolytwiderstands hingegen invers zu den Änderungen, die in

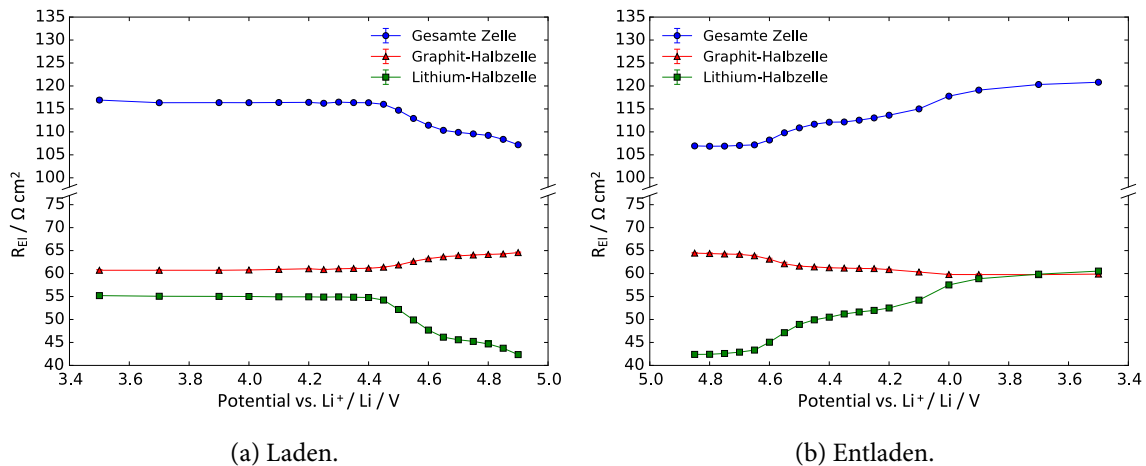


Abbildung 3.11: Elektrolytwiderstand  $R_{EI}$  in Abhängigkeit des Potentials in der gesamten Zelle und in den Halbzellen während des zweiten Lade-/Entladezyklus.

der gesamten Zelle und in der Lithium-Halbzelle beobachtet werden. Während des Ladens scheint es zu einer effektiven Erhöhung des Stoffmengenanteils von LiTFSI in der Nähe der Graphitelektrode zu kommen. Die Änderungen des Elektrolytwiderstands in der Lithium-Halbzelle ist außerdem deutlich ausgeprägter als die Änderung in der Graphit-Halbzelle.

Auffällig ist zudem, dass die Beträge der Änderungen der Elektrolytwiderstände in der gesamten Zelle und in den Halbzellen während des Entladens im hier gezeigten zweiten Zyklus größer sind als während des Ladens. Beispielsweise sinkt der Elektrolytwiderstand der gesamten Zelle beim Laden um ca.  $9 \Omega \text{ cm}^2$ , steigt beim Entladen jedoch um ca.  $12 \Omega \text{ cm}^2$  an. Die Ursache dieses Phänomens wird in der Diskussion der Simulationsergebnisse erläutert.

Auch irreversible Prozesse können einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Elektrolyten und damit auf den Elektrolytwiderstand haben. Um dies zu untersuchen, wurden zeitabhängige Messungen über 50 Zyklen mittels galvanostatischer EIS durchgeführt (siehe Abb. 3.12). Sowohl in der gesamten Zelle als auch in beiden Halbzellen zeigt der Elektrolytwiderstand periodische Änderungen während der Zyklen. Die Trends stimmen gut mit den Ergebnissen der Messungen mittels potentiostatischer EIS überein.

Im ersten Zyklus zeigt sich eine sprunghafte Änderung des Elektrolytwiderstands zwischen der Graphitelektrode und der Lithiumelektrode (blaue Punkte in Abb. 3.12) gefolgt von einer leichten Abnahme des durchschnittlichen Widerstands. Dies wird hauptsächlich durch Änderungen des Elektrolytwiderstands in der Graphit-Halbzelle verursacht (rote Dreiecke in

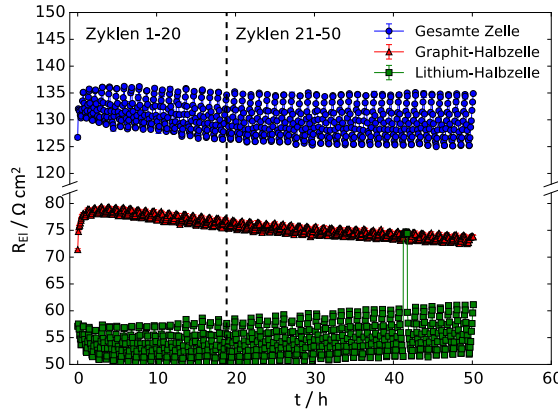


Abbildung 3.12: Mittels galvanostatischer EIS ermittelte, zeitabhängige Elektrolytwiderstände der gesamten Zelle und der Halbzellen über 50 Zyklen.

Abb. 3.12) und könnte mit der Bildung einer Passivschicht auf dem Stromabnehmer aus Aluminium zusammenhängen.<sup>[251]</sup>

Des Weiteren ist auffällig, dass die Amplitude der periodischen Änderung des Elektrolytwiderstands der gesamten Zelle innerhalb der ersten 20 Zyklen ansteigt. Wie anhand der Simulationsergebnisse später gezeigt wird, hängt dies mit der allmählichen Ausbildung stabiler Konzentrationsprofile zusammen.

### FEM-Simulationen

Für ein vereinfachtes Modell bestehend aus zwei planaren Elektroden und unter Vernachlässigung irreversibler Prozesse wurde der Ionentransport im Elektrolyten anhand von NERNST-PLANCK-Gleichungen simuliert. Hierbei wurden experimentell ermittelte konzentrationsabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten der verschiedenen Spezies<sup>[60]</sup> und Leitfähigkeiten verwendet, um Konzentrationsprofile und Änderungen im Elektrolytwiderstand zu berechnen. Wichtig für die im Folgenden erläuterten Prozesse ist, dass  $\text{Li}^+$  die langsamste Spezies, gefolgt von  $\text{TFSI}^-$ , ist. Die mobilste vorhandene Spezies ist  $\text{Pyr}_{1,4}^+$ . (z.B. für einen Molenbruch von  $x_{\text{LiTFSI}} = 0,233$ :  $D_{\text{Li}^+} = 1,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{TFSI}^-} = 2,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{Pyr}_{1,4}^+} = 3,45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[60]</sup>

Abb. 3.13 zeigt die zeitabhängigen Elektrolytwiderstände der gesamten Zelle und der Halbzellen für eine Simulation über 50 Lade-/Entladenzyklen. Die simulierten Elektrolytwiderstände zeigen, wie die experimentell erhaltenen Widerstände, ein oszillierendes Verhalten

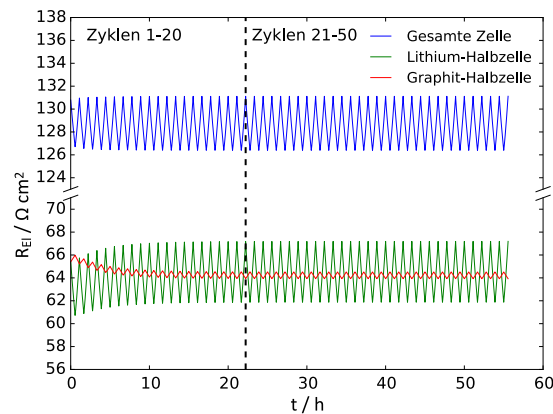


Abbildung 3.13: Mittels FEM-Simulationen ermittelte, zeitabhängige Elektrolytwiderstände der gesamten Zelle und der Halbzellen über 50 Zyklen.

während des Zyklisierens. Während des Ladens sinkt der Widerstand in der gesamten Zelle sowie der Widerstand in der Lithium-Halbzelle und während des Entladens steigen beide wieder an. In der Graphit-Halbzelle ist das Verhalten invers dazu. Der Betrag der Änderung in der Graphit-Halbzelle ist außerdem deutlich kleiner als in der Lithium-Halbzelle. Simulation und Messung stimmen also gut überein.

Auch der bereits im Experiment beobachtete Anstieg der Amplitude der Änderung des Elektrolytwiderstands in der gesamten Zelle über die ersten 20 Zyklen ist bei den Simulationsergebnissen vorhanden. Dies ist hauptsächlich auf den Anstieg der Oszillationsamplitude des Widerstands in der Lithium-Halbzelle zurückzuführen. Die Ursache hierfür wird später anhand von Konzentrationsprofilen erläutert. Zudem zeigen die Simulationen eine Änderung der mittleren Elektrolytwiderstände in der Lithium- und der Graphit-Halbzelle in den ersten Zyklen. Dieser Trend kann in den experimentellen Daten nicht eindeutig beobachtet werden, da er durch den Einfluss von irreversiblen Prozessen überlagert wird.

Abb. 3.14 zeigt die aus Simulationen erhaltenen normalisierten Konzentrationsprofile der drei vorhandenen ionischen Spezies am Ende des ersten Lade- (siehe Abb. 3.14a) und am Ende des ersten Entladeprozesses (siehe Abb. 3.14b). Wie zu erwarten, nimmt die Lithium-Ionen Konzentration durch deren Abscheidung an der Lithiumelektrode während des Ladens stark ab. Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, müssen entweder positive Spezies zur Elektrode hin oder negative Spezies von der Elektrode weg transportiert werden. Da die Lithium-Ionen die langsamste Spezies darstellen, wird die Ladungsneutralität hauptsächlich durch Transport



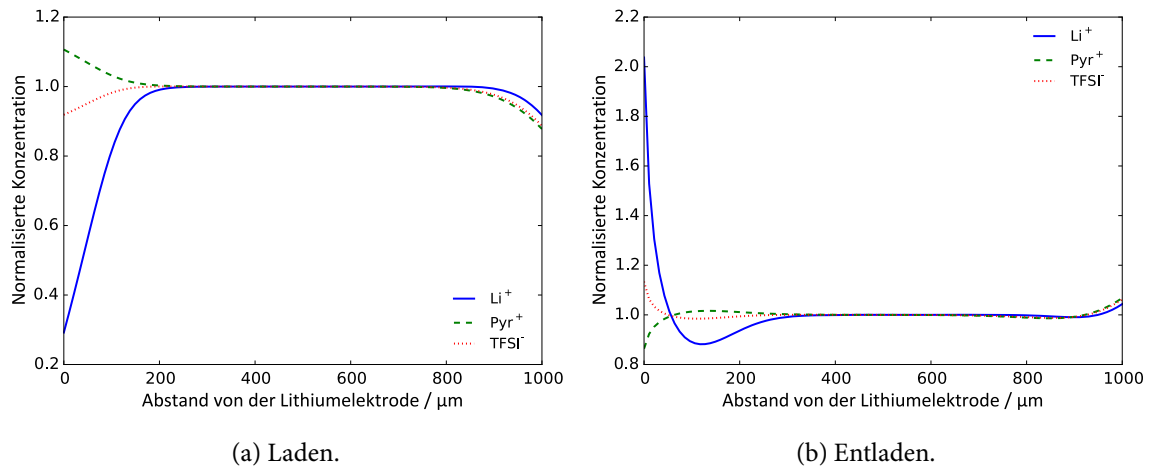


Abbildung 3.14: Simulierte normalisierte Konzentrationsprofile der drei ionischen Spezies während des ersten Zyklus.

von  $\text{TFSI}^-$  und  $\text{Pyr}_{1,4}^+$  gewährleistet. Dadurch sinkt die Konzentration von  $\text{TFSI}^-$  und steigt die Konzentration von  $\text{Pyr}_{1,4}^+$  in der Nähe der Lithiumelektrode (siehe Abb. 3.14a). Dies führt zu einer starken Abnahme des Stoffmengenanteils von  $\text{LiTFSI}$  an der Lithiumelektrode (siehe Abb. 3.15a), was die deutliche Abnahme des Elektrolytwiderstands in der Lithium-Halbzelle nach sich zieht.

Während des Entladens nimmt die Konzentration der Lithium-Ionen wieder stark zu, wodurch die Konzentration von  $\text{TFSI}^-$  ebenfalls zunimmt und die von  $\text{Pyr}_{1,4}^+$  abnimmt (siehe Abb. 3.14b). Da die Lithium-Ionen besonders bei hohen Konzentrationen einen sehr kleinen Diffusionskoeffizienten aufweisen, ist die Diffusion von  $\text{Li}^+$  weg von der Elektrode sehr langsam und das Konzentrationsprofil durchläuft in einem gewissen Abstand von der Lithiumelektrode ein Minimum. Dies führt während des Entladens insgesamt zu einem deutlichen Anstieg des Molenbruchs von  $\text{LiTFSI}$  an der Elektrodenoberfläche (siehe Abb. 3.15b). Etwas weiter in der Lösung durchläuft auch der Molenbruch ein Minimum mit Werten unterhalb des Wertes im Volumen und zu Beginn. Diese Bereiche mit höherer Leitfähigkeit werden jedoch von den Bereichen direkt an der Elektrodenoberfläche mit sehr niedriger Leitfähigkeit überkompensiert, so dass es insgesamt wieder zu einem Anstieg des Elektrolytwiderstands in der Lithium-Halbzelle kommt.

An der Graphitelektrode wird  $\text{TFSI}^-$  durch Interkalation aus dem Elektrolyten entfernt und es kommt zu einer Abnahme der Konzentration von  $\text{TFSI}^-$ . Durch Transport von  $\text{TFSI}^-$

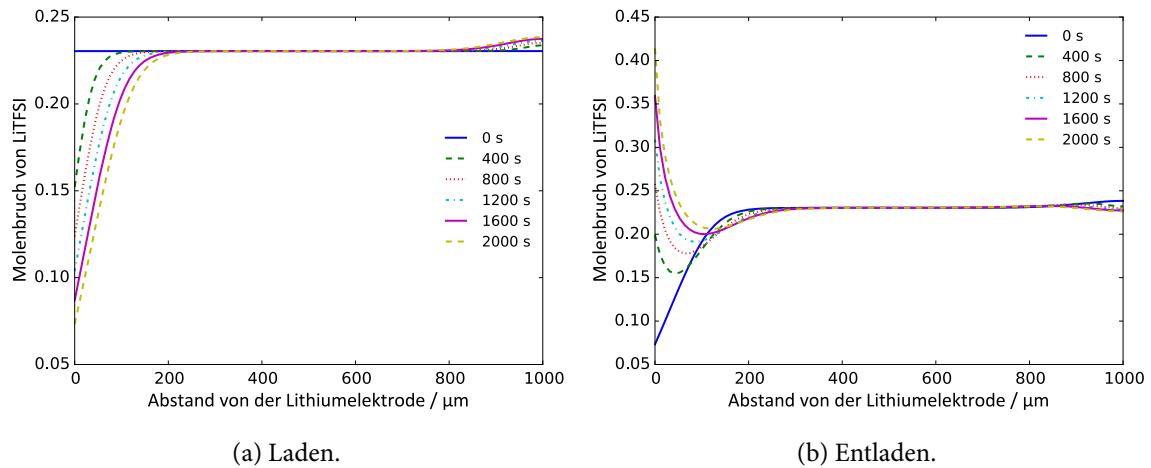


Abbildung 3.15: Simulierte Molenbruchprofile von LiTFSI zu verschiedenen Zeitpunkten während des ersten Zyklus.

weg von der Graphitelektrode und von  $\text{Li}^+$  und  $\text{Pyr}_{1,4}^+$  hin zur Elektrode wird Elektroneutralität gewährleistet. Somit sinkt die Konzentration aller vorliegenden Spezies ab (siehe Abb. 3.14b). Da die Lithium-Ionen am langsamsten sind, trägt deren Transport auch am wenigstens zum Erhalt der Elektroneutralität bei. Es kommt deshalb zu einer leichten Zunahme des Molenbruchs von LiTFSI (siehe Abb. 3.15a) und somit zu einer leichten Zunahme des Elektrolytwiderstands in der Graphit-Halbzelle.

Während des Entladens wird an der Graphitelektrode wieder  $\text{TFSI}^-$  freigesetzt und steigt bis über die Ausgangskonzentration an (siehe Abb. 3.14b). Um Ladungsneutralität sicherzustellen, werden Anionen von der Graphitelektrode weg und kationische Spezies zur Graphitelektrode hin transportiert. Den geringsten Anteil am Ladungsausgleich haben, wegen ihrer niedrigen Mobilität, auch hier die Lithium-Ionen. Deshalb kommt es wieder zu einer Abnahme des Stoffmengenanteils von LiTFSI und somit zu einem Anstieg des Elektrolytwiderstands in der Graphit-Halbzelle (siehe Abb. 3.15b).

Um die Änderungen der durchschnittlichen Elektrolytwiderstände in den Halbzellen und den Anstieg der Oszillationsamplitude des Elektrolytwiderstands in der gesamten Zelle zu verstehen, ist es nötig, die Entwicklung der Molenbruchprofile über die Anzahl der Zyklen zu betrachten (siehe Abb. 3.16a und 3.16b). In den ersten Zyklen ändern sich die Profile am Ende des jeweiligen Lade- und des Entladezyklus noch deutlich. Nach ca. 20 Zyklen unterscheiden sich die gezeigten Molenbruchprofile für die weiteren Zyklen hingegen kaum noch. Zu

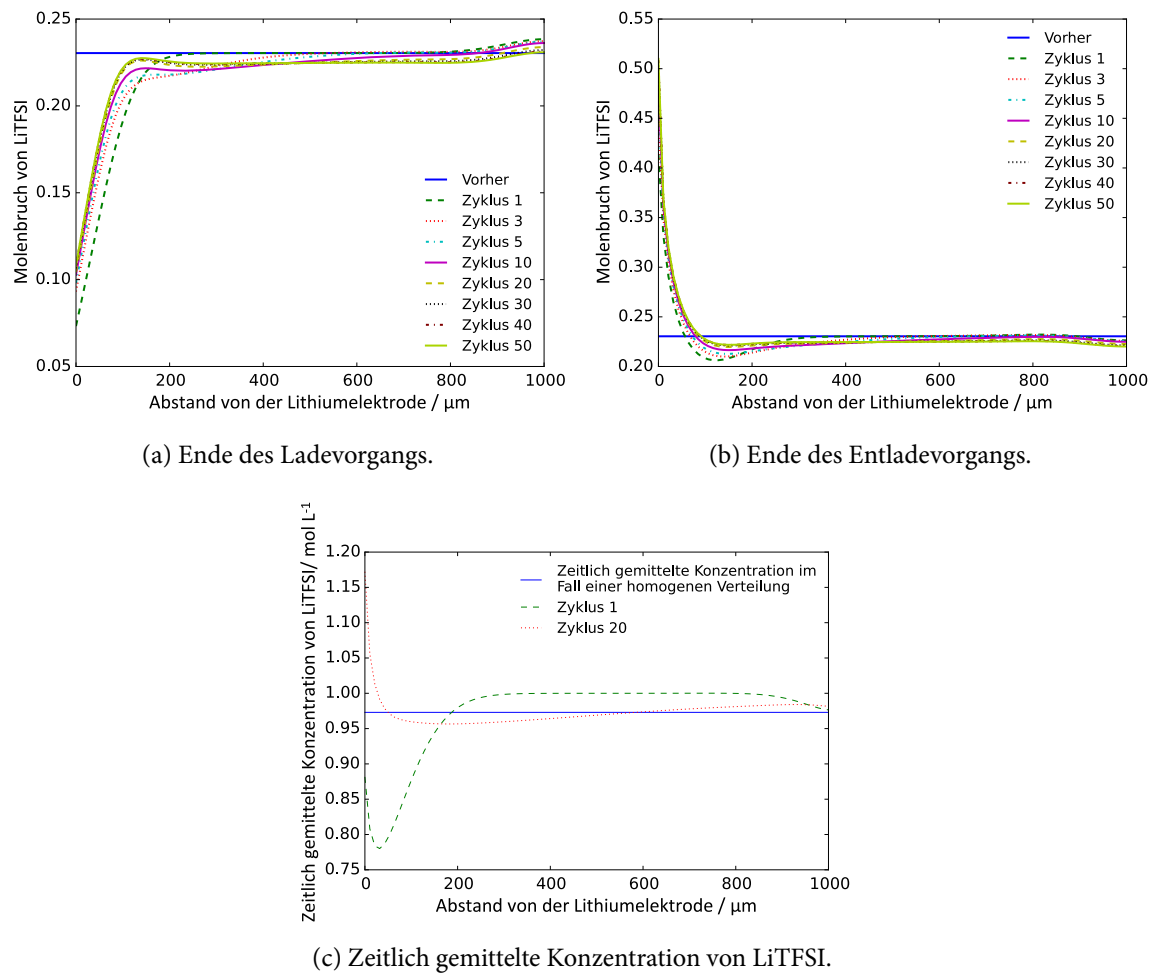


Abbildung 3.16: Simulierte Molenbruchprofile von LiTFSI am Ende verschiedener Lade- bzw. Entladezyklen und zeitlich gemittelte Lithium-Ionen Konzentration für den ersten und den zwanzigsten Zyklus.

Beginn kommt es zu einem effektiven Transport von LiTFSI aus dem Volumen zur Lithiumelektrode. Dies hängt mit dem stark konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen zusammen. Während des Ladens diffundiert  $\text{Li}^+$  zur Lithiumelektrode und während des Entladens weg von der Lithiumelektrode. Da die Lithium-Ionen Konzentration während des Entladens jedoch deutlich höher ist als während des Ladens, ist die Diffusion wegen des niedrigeren Diffusionskoeffizienten in Richtung des Volumens langsamer.

Dies wird anhand der zeitlich gemittelten Konzentration von LiTFSI im ersten Zyklus deutlich (siehe Abb. 3.16c). Im Volumen entspricht die zeitlich gemittelte Konzentration im ersten Zyklus in guter Näherung noch der Ausgangskonzentration, während sie in der Nähe der Lithiumelektrode deutlich absinkt. Die zeitlich gemittelte Konzentration im Volumen nähert sich mit der Zeit der blauen Linie an, welche die zeitlich gemittelte Konzentration bei einer homogenen Verteilung in der gesamten Zelle (und somit ohne Konzentrationsgradienten) darstellt. Nach ca. 20 Zyklen wird die zeitlich gemittelte Konzentration in der gesamten Zelle konstant. Die Dauer, bis diese konstant ist, wird durch Diffusion der langsamsten Spezies (der Lithium-Ionen) über die Hälfte des Elektrodenabstands bestimmt.

Die Abnahme der mittleren lokalen Leitfähigkeit in der Nähe der Lithiumelektrode kommt durch die Zunahme der minimalen Lithium-Ionen Konzentration am Ende des Ladeprozesses und der maximalen Lithium-Ionen Konzentration am Ende des Entladeprozesses an der Elektrode zustande. Dies überkompensiert sogar die zunehmende Leitfähigkeit im Volumen und führt zu einem Anstieg des mittleren Elektrolytwiderstands in der Lithium-Halbzelle (siehe grüne Linie in Abb. 3.13). In der Graphit-Halbzelle dominiert hingegen die Änderung der Leitfähigkeit im Volumen und der mittlere Elektrolytwiderstand sinkt (siehe rote Linie in Abb. 3.13).

### **Zusammenfassung**

In dieser Arbeit konnte mittels der Kombination von EIS und FEM-Simulationen ein umfassendes Verständnis der Ionentransportprozesse in der untersuchten Dual-Ionen-Zelle erlangt werden. Es zeigt sich, dass es während des Zyklisierens, wie zu erwarten, zu deutlichen Konzentrationsänderungen aller vorliegenden Spezies kommt und sich lokale Konzentrationsgradienten ausbilden. Diese führen zu deutlichen Änderungen des Elektrolytwiderstands, die je

nach Halbzelle unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Einen entscheidenden Einfluss auf diese Änderungen hat die Tatsache, dass der Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen der niedrigste ist. Dies hat zur Folge, dass die Änderungen des Elektrolytwiderstands in der Graphit-Halbzelle invers zu den Gesamtänderungen in der Zelle sind. Außerdem findet in den ersten Zyklen ein effektiver Transport von LiTFSI aus dem Volumen des Elektrolyten zur Lithiumelektrode statt. Die Konzentrationsprofile am Ende der Halbzyklen ändern sich dabei zu Beginn stark und die mittleren Elektrolytwiderstände der Halbzellen werden dadurch deutlich beeinflusst.

Die qualitative Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Simulationen ist gut. Die Unterschiede, besonders im Langzeitverhalten, zeigen allerdings, dass es in der realen Messzelle in den ersten Zyklen zu irreversiblen Reaktionen an beiden Elektroden kommt. Mögliche Gründe hierfür sind die Bildung einer Passivierungsschicht auf dem Stromabnehmer der Graphitelektrode und auf der Lithiumelektrode.

#### **Diskussion des Eigenanteils**

Die experimentellen Arbeiten wurden von Tobias KRANZ während eines Forschungspraktikums im Rahmen seines Masterstudiums unter meiner Anleitung durchgeführt. In Teilen übernahm Tobias KRANZ unter meiner Anleitung die wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse, in Teilen führte ich diese selbst durch. Die Experimente wurden in Absprache mit Herrn Prof. Dr. ROLING von mir konzipiert und geplant. Das Simulationsmodell wurde von mir entwickelt und alle Simulationen sowie die wissenschaftliche Auswertung von mir durchgeführt. Die Erstellung des Manuskripts und die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *ChemElectroChem* wurde von mir übernommen. Herr Prof. Dr. ROLING hat als Ideengeber und Diskussionspartner mitgewirkt, Korrekturarbeiten am Manuskript durchgeführt und die Betreuung des Projekts übernommen.

### 3.3 Li<sup>+</sup>-Transferzahlen in flüssigen Elektrolyten gemessen mittels Tieffrequenz- Impedanzspektroskopie bei variablen Elektrodenabständen

*Journal of The Electrochemical Society* 2016, 163, A714–A721.

*Li<sup>+</sup> Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances*

Fabian Wohde, Marco Balabajew und Bernhard Roling.

Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.

Wie in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, ist neben der Leitfähigkeit eines Elektrolyten auch der Anteil der einzelnen Spezies am Ladungstransport von großer Relevanz. Zur Quantifizierung dieser Eigenschaft werden Transportzahlen und Transferzahlen verwendet. ZUGMANN *et al.*<sup>[68]</sup> untersuchten deshalb im Jahr 2011 anhand von vier unterschiedlichen Methoden die Transporteigenschaften von Lithium-Ionen in carbonatbasierten Elektrolyten. Auffällig hierbei ist, dass die mittels PFG-NMR bestimmten Transportzahlen  $t^{NMR}$  und die mittels PP-Methode bestimmten Transferzahlen  $t^{PP}$  nahezu identisch sind. Es handelt sich jedoch im Fall der von ZUGMANN untersuchten konzentrierten Elektrolyte um grundlegend verschiedene Größen.

In der hier zusammengefassten Publikation wurden Transferzahlen  $t_{Li^+}^{Strom}$  von Lithium-Ionen mittels VLF-IS bestimmt. Bei den so bestimmten Transferzahlen handelt es sich physikalisch um dieselbe Größe wie bei den mittels PP-Methode ermittelten Transferzahlen. Anhand des Formalismus von ONSAGER<sup>[136,137]</sup> wurde außerdem ein Modell zur Beschreibung des Ladungstransports entwickelt, das sich mit der linearen Antworttheorie nach KUBO<sup>[138]</sup> verknüpfen lässt. Dieses Modell erlaubt die Erklärung der Unterschiede zwischen Transport- und Transferzahl durch korrelierte Bewegungen der verschiedenen Spezies. Außerdem wurden in dieser Publikation Differenzen zwischen gemessenen Transferzahlen mittels VLF-IS und PP-Methode diskutiert. Hierbei wurden drei unterschiedliche Elektrolyte untersucht:

- (i) LP30: Eine Lösung von  $\text{LiPF}_6$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) und Additiven in einem Gemisch aus EC und DMC (1:1 wt.-%).
- (ii) G4/LiTFSI: Eine äquimolare Mischung aus G4 und LiTFSI,
- (iii)  $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI/LiTFSI}$ : Eine Lösung von LiTFSI ( $1,49 \text{ mol L}^{-1}$ ) in  $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI}$ ,

Elektrolyt (iii) ist ähnlich zu dem von PLACKE *et al.*<sup>[23,24]</sup> in Dual-Ionen-Zellen verwendeten Elektrolyten. Dieser weist eine relativ geringe Lithium-Transportportzahl von  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0,13$ <sup>[60]</sup> auf. Besonders interessant im Hinblick auf die Anwendung in Dual-Ionen-Zellen ist der von WATANABE *et al.* entwickelte Elektrolyt (ii), weil dieser eine Transportzahl von  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0,52$ <sup>[252]</sup> aufweist. Da die Summe der Transportzahlen aller Spezies 1 ergibt und in diesem Elektrolyten lediglich zwei Spezies vorhanden sind ( $\text{Li}^+$  liegt mit G4 als Komplektion vor), weisen Anion und Kation nahezu identische Mobilitäten auf. Dies lässt jedoch noch keinen direkten Rückschluss auf den Anteil der einzelnen Spezies am Ladungstransport in einer elektrochemischen Zelle zu.

### Bestimmung von Lithium-Transferzahlen mittels VLF-IS

Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung von Transferzahlen mittels VLF-IS stellen die niedrigen Frequenzen dar, die für die Messung nötig sind. In dieser Arbeit wurden Messungen bis zu einer minimalen Frequenz von 0,1 mHz durchgeführt. Die Messdaten können in diesem Bereich leicht durch langsame parasitäre Prozesse, die zu instationären Strömen führen, gestört werden. Deshalb wurde die Stationarität anhand einer KRAMERS-KRONIG-Transformation<sup>[211,253,254]</sup> überprüft. Die Abweichungen zwischen den mittels KRAMERS-KRONIG-Transformation berechneten Spektren und den gemessenen Spektren lag im gesamten Frequenzbereich unterhalb von 1 %. Instationäre Ströme können somit ausgeschlossen werden.

Bei den Messungen wurden stets sehr kleine Wechselspannungsamplituden im Bereich von 1–2 mV<sub>rms</sub> verwendet, um die Veränderungen der glatten Elektrodenoberflächen und der Grenzflächenwiderstände zu minimieren. Zudem gewährleisteten solch kleine Amplituden eine lineare Antwort des Systems und verhindern Konvektion, da lediglich kleine Konzentrationsgradienten erzeugt werden.

Abb. 3.17a zeigt beispielhaft bei verschiedenen Elektrodenabständen zwischen 130  $\mu\text{m}$  und 330  $\mu\text{m}$  für den Elektrolyten G4/LiTFSI gemessene Impedanzspektren. Alle Spektren wurden mit dem in Abb. 3.18 gezeigten Äquivalentschaltkreis angepasst. Mit der Spule  $L$  werden Kabelinduktivitäten berücksichtigt und der Widerstand  $R_{Vol}$  repräsentiert den ionischen Volumenwiderstand. Die Eigenschaften der Grenzflächen (GF) zwischen Elektroden und Elektrolyt werden durch die SEI und die Doppelschicht bestimmt. Diese zwei Prozesse werden je durch einen Widerstand und ein parallel dazu geschaltetes *constant phase element* (CPE) beschrieben.  $CPE_{SEI}$  und  $CPE_{DL}$  repräsentieren somit die Kapazität der SEI und die nicht-ideale Elektrodenpolarisation und  $R_{SEI}$  und  $R_{CT}$  repräsentieren den Widerstand der SEI und den Ladungstransferwiderstand. Die Diffusion der Lithium-Ionen im flüssigen Elektrolyten wird durch das *Warburg-short*-Element beschrieben.

Die Impedanz dieses Elements berechnet sich nach Gleichung (3.6).<sup>[255]</sup>

$$\hat{Z}_{Ws}(\omega) = R_{Diff} \cdot \frac{\tanh[(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha]}{(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha} \quad (3.6)$$

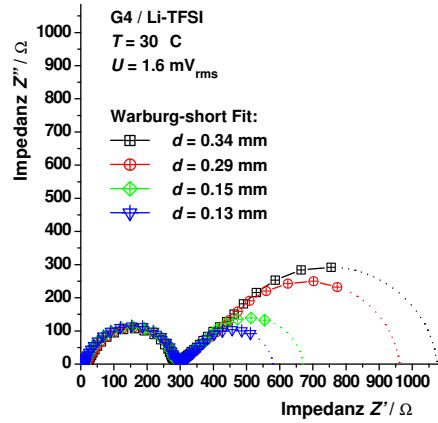
Hierbei stehen  $\omega$  für die Kreisfrequenz,  $j$  für die imaginäre Einheit,  $\tau$  für die charakteristische Zeit zur Ausbildung des stationären Diffusionsprofils im Elektrolyten,  $\alpha$  für den charakteristischen Exponenten und  $R_{Diff}$  für den Diffusionswiderstand.

Der charakteristische Exponent  $\alpha$  sollte im Idealfall einen Wert von 0,5 annehmen. Unter dieser Voraussetzung hängt die charakteristische Zeit  $\tau$  von dem Salzdifusionskoeffizienten  $D^{Salz}$  und dem Elektrodenabstand  $d$  nach Gleichung (3.7) ab.<sup>[255]</sup>

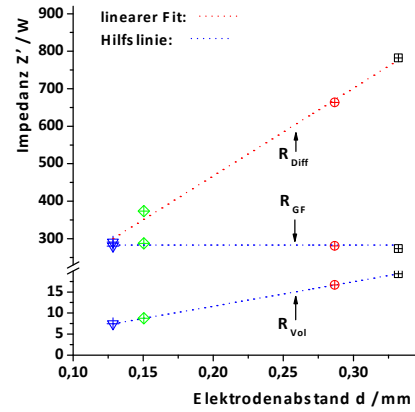
$$\tau = \frac{d^2}{4 \cdot D^{Salz}} \quad (3.7)$$

Der Elektrodenabstand kann anhand des Volumenwiderstands  $R_{Vol}$  und der in anderen Messungen bestimmten spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  bestimmt werden. Abb. 3.17b zeigt den Grenzflächenwiderstand  $R_{GF}$  und den Diffusionswiderstand  $R_{Diff} = R_{SEI} + R_{CT}$  in Abhängigkeit des so ermittelten Elektrodenabstands. Der Grenzflächenwiderstand, der sich aus dem Ladungstransferwiderstand und dem Widerstand der SEI zusammensetzt, ist, wie erwartet, unabhängig vom Elektrodenabstand.

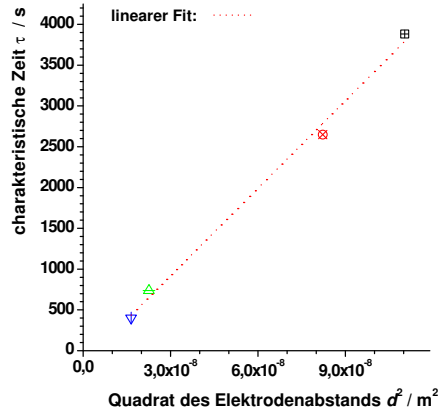




(a) NYQUIST-Auftragung der Impedanzspektren von G4/LiTFSI bei unterschiedlichen Elektrodenabständen.



(b) Widerstände  $R_{Vol}$ ,  $R_{GF}$  und  $R_{Diff}$  in Abhängigkeit des Elektrodenabstands.



(c) Charakteristische Zeit in Abhängigkeit des Quadrats des Elektrodenabstands.

Abbildung 3.17: Gemessene Impedanzspektren und ausgewählte Ergebnisse der Anpassung der Messung an dem Elektrolyten G4/LiTFSI für verschiedene Elektrodenabstände.

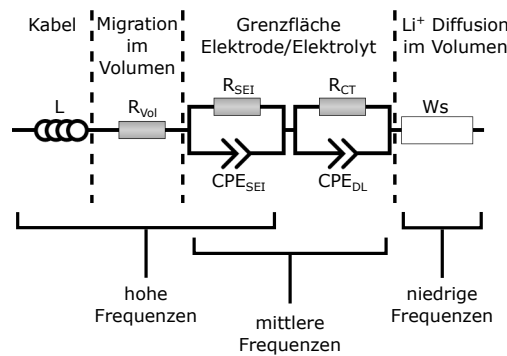


Abbildung 3.18: Äquivalentschaltkreis, der zum Anpassen der gemessenen Impedanzspektren verwendet wurde.

Auch die charakteristische Zeit  $\tau$  zeigt die nach Gleichung (3.7) erwartete lineare Abhängigkeit vom Quadrat des Elektrodenabstands (siehe Abb. 3.17c). Der Diffusionswiderstand weist hingegen die erwartete lineare Abhängigkeit von  $d$  auf. Die Messungen liefern somit verlässliche Werte für  $R_{Vol}$  und  $R_{Diff}$  und können zur Bestimmung von Transferzahlen mittels Gleichung (3.8)<sup>[132]</sup> herangezogen werden.

$$t_{Li^+}^{Strom} = \frac{R_{Vol}}{R_{Vol} + R_{Diff}} \quad (3.8)$$

Tab. 3.2 fasst die durch Anpassung erhaltenen Werte für  $R_{Vol}$ ,  $R_{GF}$ ,  $R_{Diff}$ ,  $\tau$  und  $\alpha$ , die ermittelten Transferzahlen und Transportzahlen aus der Literatur zusammen. Für alle untersuchten Elektrolyte ergeben sich Transferzahlen, die kleiner sind als 0,1 und somit durchweg kleiner als die Transportzahlen. Bei dem Elektrolyten Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI weicht die Transferzahl etwa um einen Faktor zwei von der Transportzahl ab ( $t_{Li^+}^{NMR} = 0,13$ <sup>[60]</sup> und  $t_{Li^+}^{Strom} \approx 0,05-0,06$ ). Die Abweichungen für die beiden anderen Elektrolyte sind hingegen deutlich größer. Während für LP30 die Transferzahl im Bereich von ca. 0,06–0,07 liegt ( $t_{Li^+}^{Strom} \approx 0,39-0,47$  ermittelt aus PP-Messungen<sup>[256–258]</sup>), ist die Transferzahl des Elektrolyten G4/LiTFSI mit ca. 0,025 am kleinsten, obwohl dieser Elektrolyt mit 0,52<sup>[252]</sup> die größte Transportzahl aufweist.

### Theoretische Beschreibung auf Basis des Onsager-Formalismus

Um den Grund dieser großen Abweichungen zwischen Transfer- und Transportzahl näher zu untersuchen, wird im Folgenden anhand einer Beschreibung der Ionenflüsse zweier univalenter mobiler Spezies in einem neutralen Lösungsmittel ein Ausdruck für die Transferzahl auf Basis des ONSAGER-Formalismus hergeleitet. Hierzu wird zunächst angenommen, dass die Triebkraft für die Ionenflüsse die Gradienten der elektrochemischen Potentiale der Kationen  $d\tilde{\mu}_+/dx$  und der Anionen  $d\tilde{\mu}_-/dx$  sind. Mit den Transportkoeffizienten  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$ ,  $\sigma_{+-}$ ,  $\sigma_{-+}$ , der FARADAY-Konstante  $F$  und der Ortskoordinate  $x$  ergeben sich für die molaren Ionenflüsse des Kations  $J_+$  und des Anions  $J_-$  Gleichungen (2.5a) und (2.5b).

$$J_+ = - \left( \frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (2.5a)$$

$$J_- = - \left( \frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (2.5b)$$

Tabelle 3.2: Durch Anpassung erhaltenen Werte für  $R_{Vol}$ ,  $R_{GF}$ ,  $R_{Diff}$ ,  $\tau$  und  $\alpha$ , durch VLF-IS ermittelt Transferzahlen  $t_{Li^+}^{Strom}$  und Transportzahlen  $t_{Li^+}^{NMR}$  aus der Literatur. Die Transferzahlen von LP30 und G4/LiTFSI wurden bei 30 °C und von Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI bei 60 °C bestimmt.

Elektrolyt	$d/\text{mm}$	Widerstände / $\Omega$			$\tau/\text{s}$	$\alpha$	$t_{Li^+}^{Strom}$	$t_{Li^+}^{NMR}$
		$R_{Vol}$	$R_{GF}$	$R_{Diff}$				
LP30	0,70	5,3	464	75	994	0,29	0,071	0,39 <sup>[256]</sup>
	0,71	5,4	435	77	874	0,31	0,061	0,41 <sup>[257]</sup>
	0,94	7,2	888	126	1226	0,30	0,057	0,47 <sup>[258]</sup>
G4/LiTFSI	0,13	7,5	291	280	400	0,46	0,026	0,52 <sup>[252]</sup>
	0,15	8,8	287	374	737	0,46	0,023	-
	0,29	16,7	281	663	2648	0,46	0,025	-
	0,33	19,3	274	782	3883	0,46	0,024	-
Pyr <sub>1,4</sub> TFSI/LiTFSI	0,34	23,2	165	486	1501	0,40	0,048	0,13 <sup>a[60]</sup>
	0,56	38,3	408	628	1700	0,49	0,061	-
	0,62	41,9	449	678	1891	0,48	0,062	-

<sup>a</sup> PFG-NMR Messung wurde bei 20 °C durchgeführt.

Der Gradient des elektrochemischen Potentials der Spezies  $i$ , und damit die Triebkraft des Flusses, ist wie folgt definiert:

$$\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = z_i F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln a_i}{dx}. \quad (3.9)$$

Hierbei entspricht  $R$  der Gaskonstante,  $\phi$  dem elektrischen Potential,  $z_i$  der Ladungszahl und  $a_i$  der Aktivität der Spezies  $i$ . Es ergeben sich somit für die Ionenflüsse die Gleichungen (3.10a) und (3.10b).

$$J_+ = - \left( \frac{\sigma_{++}}{F^2} \left[ F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln a_+}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[ -F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln a_-}{dx} \right] \right) \quad (3.10a)$$

$$J_- = - \left( \frac{\sigma_{--}}{F^2} \left[ -F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln a_-}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[ F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln a_+}{dx} \right] \right) \quad (3.10b)$$

Zu Beginn eines PP-Experiments, also auf kurzen Zeitskalen, und bei hohen Frequenzen in einer impedanzspektroskopischen Messung treten im Volumen des Elektrolyten keine Konzentrations- und Aktivitätsgradienten auf. Der Ionentransport findet ausschließlich durch

Migration statt und die Gleichungen für die Ionenflüsse vereinfachen sich. Die einzige Triebkraft für den Ionentransport ist somit das elektrische Feld im Volumen  $E_{Vol}^0$ , das ohne Aktivitätsgradienten herrscht. Für die Ionenflüsse ergeben sich demnach die Gleichungen (3.11) und (3.12) und für die daraus resultierende Stromdichte  $j_{Migration}$  Gleichung (3.13).

$$\begin{aligned} J_+ &= - \left( \frac{\sigma_{++}}{F} \cdot \frac{d\phi}{dx} - \frac{\sigma_{+-}}{F} \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) \\ &= \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot \left( -\frac{d\phi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot E_{Vol}^0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} J_- &= - \left( -\frac{\sigma_{--}}{F} \cdot \frac{d\phi}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F} \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) \\ &= \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{F} \cdot \left( -\frac{d\phi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{F} \cdot E_{Vol}^0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} j_{Migration} &= F \cdot (J_+ - J_-) \\ &= (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}) \cdot E_{Vol}^0 \equiv \sigma_{Migration} E_{Vol}^0 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die ionische Volumenleitfähigkeit  $\sigma_{Migration}$  hängt nach der linearen Antworttheorie<sup>[138,259]</sup> mit der Gleichgewichtsdynamik im feldfreien Elektrolyten zusammen. Demnach wird die Volumenleitfähigkeit durch die zeitabhängigen Verschiebungsvektoren  $\Delta \vec{R}_i(t)$  und  $\Delta \vec{R}_j(t)$  von Kation  $i$  und Anion  $j$  (siehe Gleichung (3.14)) bestimmt.

$$\begin{aligned} \sigma_{Migration} &= \frac{e^2}{6Vk_bT} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^{N_+ + N_-} z_i \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \\ &= \frac{e^2}{6Vk_bT} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[ \left( \sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - 2 \left( \sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Hierbei stehen  $N_+$  und  $N_-$  für die Anzahl der Kationen bzw. der Anionen im Volumen  $V$ ,  $k_b$  für die BOLTZMANN-Konstante,  $e$  für die Elementarladung,  $T$  für die Temperatur. Ein Vergleich der Gleichungen (3.13) und (3.14) verdeutlicht die Bedeutung der verschiedenen Transportkoeffizienten. Die Transportkoeffizienten  $\sigma_{++}$  und  $\sigma_{--}$  sind durch den ersten und den zweiten Term in den eckigen Klammern gegeben. Sie berücksichtigen somit korrelierte Bewegungen von Kationen bzw. Anionen untereinander und demnach Kation-Kation bzw.

Anion-Anion Wechselwirkungen. Der Transportkoeffizient  $\sigma_{+-}$  ist durch den letzten Term in der eckigen Klammer gegeben und wird durch korrelierte Bewegungen von Kation und Anion bestimmt. In einem idealen Elektrolyten gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den Ionen, somit auch keine korrelierten Bewegungen von Kation und Anion und der Transportkoeffizient  $\sigma_{+-} = 0$ .

Bei der Bestimmung von Lithium-Transferzahlen sind die Elektroden lediglich für Lithium-Ionen durchlässig, für alle anderen Spezies, und demnach auch für die Anionen, hingegen blockierend. Im stationären Zustand in einem PP-Experiment und bei niedrigen Frequenzen in impedanzspektroskopischen Messungen ist der Anionenfluss deshalb  $J_- = 0$ . Es treten Diffusionszonen der Anionen und Kationen auf, die sich über den gesamten Elektrolyten erstrecken. Da Elektroneutralität gewährleistet sein muss, sind die Konzentrationen und Aktivitäten der Kationen und Anionen in den Diffusionszonen identisch und es gilt  $c_+ = c_- \equiv c$  und  $a_+ = a_- \equiv a$ . Unter diesen Voraussetzungen folgt aus Gleichung (3.10b) folgender Ausdruck:

$$RT \frac{d \ln a}{dx} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \cdot F \cdot \frac{d\phi}{dx}. \quad (3.15)$$

Der Potentialabfall über den Elektrolyten im stationären Zustand  $\Delta\phi_{Vol}^{ss}$  ergibt sich somit nach Gleichung (3.16), während der Quasi-Gleichgewichtspotentialabfall über die Grenzflächen  $\Delta\phi_{Nernst}$ , der die Aktivitäten der Lithium-Ionen an den Elektroden bestimmt, aus der lokalen NERNST-Gleichung folgt und sich mit Gleichung (3.17) berechnen lässt. Bei  $E_{Vol}^{ss}$  handelt es sich um das elektrische Feld, das im stationären Zustand im Elektrolyten herrscht und bei  $d$  um den Abstand der Elektroden.

$$\Delta\phi_{Vol}^{ss} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{Vol}^{ss} \cdot d \quad (3.16)$$

$$\Delta\phi_{Nernst} = \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a \quad (3.17)$$

Im Fall idealer Elektrolyte sind diese beiden Potentialabfälle gleich groß, bei nicht-idealen Elektrolyten ( $\sigma_{+-} \neq 0$ ) unterscheiden sie sich jedoch. Die Summe der Potentialabfälle  $\Delta\phi$  ist allerdings über die gesamte Dauer des Experiments konstant und berechnet sich nach Gleichung (3.18).

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{Vol}^{ss} + \Delta\phi_{Nernst} = \left(1 + \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}\right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{Vol}^0 \cdot d \quad (3.18)$$

Für die Stromdichte  $j_{ss}$  im stationären Zustand (engl. *stationary state*, ss) ergibt sich aus den Gleichungen (3.10a) und (3.15)–(3.17) folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} j_{ss} &= F \cdot J_+^{ss} = \left( (\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot E_{Vol}^{ss} \\ &= \left( (\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot \left( \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right) \cdot E_{Vol}^0. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Im Fall eines idealen Elektrolyten vereinfacht sich dieser Ausdruck zu dem bereits von BRUCE *et al.*<sup>[61]</sup> hergeleiteten Ausdruck  $j_{ss} = \sigma_{++} \cdot E_{Vol}^0$ . Anhand der hergeleiteten Beziehungen kann nun die Lithium-Transferzahl  $t_{Li^+}^{Strom}$  wie folgt definiert werden:

$$\begin{aligned} t_{Li^+}^{Strom} &= \frac{j_{ss}}{j_{Migration}} \\ &= \frac{\left( (\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot \left( \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right)}{(\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-})} \\ &= \frac{\sigma_{--} \cdot \sigma_{++} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{--} \cdot (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-})}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Da in einem idealen Elektrolyten die NERNST-EINSTEIN-Gleichungen (3.21a) und (3.21b) gelten ( $D_+$  und  $D_-$  sind die Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations bzw. des Anions), ergibt sich für die Transferzahl der ebenfalls von BRUCE *et al.*<sup>[61]</sup> gezeigte Zusammenhang (siehe Gleichung (3.22)). In diesem Fall sind Transfer- und Transportzahl also identisch.

$$\sigma_{++} = D_+ \cdot \frac{cF^2}{RT} \quad (3.21a)$$

$$\sigma_{--} = D_- \cdot \frac{cF^2}{RT} \quad (3.21b)$$

$$t_{Li^+}^{Strom} = \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} = t_{Li^+}^{NMR} \quad (3.22)$$

Aus impedanzspektroskopischen Messungen können der Migrationsstrom auf kurzen Zeitskalen und der stationäre Strom anhand folgender Gleichungen ermittelt werden:

$$j_{\text{Migration}} = \frac{\Delta\phi}{AR_{\text{Vol}}} \quad (3.23)$$

$$j_{ss} = \frac{\Delta\phi}{A \cdot (R_{\text{Vol}} + R_{\text{Diff}})}. \quad (3.24)$$

Hierbei entspricht  $A$  der Elektrodenfläche. Für die Ermittlung der Transferzahl anhand von VLF-IS ergibt sich demnach Gleichung (3.8).

Der hier gezeigte Ansatz auf Grundlage der ONSAGER-Relationen ist äquivalent zu dem von NEWMAN *et al.* [141,142,260,261] verwendeten Ansatz anhand der MAXWELL-STEFAN-Diffusion. Die von NEWMAN *et al.* verwendete Beschreibung beruht auf der invertierten ONSAGER-Matrix. Die STEFAN-MAXWELL Transportkoeffizienten können somit nur durch Inversion der Transportmatrix mit Verschiebungsvektoren im Gleichgewicht verknüpft werden. Die Beschreibung mit Hilfe der ONSAGER-Relationen bietet hingegen die Möglichkeit einer direkten Verknüpfung der Transportkoeffizienten mit der Gleichgewichtsdynamik eines Elektrolyten. Dies ermöglicht die einfache Kombination von experimentellen Methoden mit Simulationen und kann so gegebenenfalls zu einem besseren Verständnis des Einflusses von Wechselwirkungen im Elektrolyten auf die Lithium-Transferzahl beitragen.

### Anwendung des Modells auf die Elektrolyte G4/LiTFSI und LP30

Wie zuvor gezeigt, treten Unterschiede zwischen der Transportzahl  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  und der Transferzahl  $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$  durch Wechselwirkungen zwischen den Ionen im Elektrolyten auf. Um den Einfluss der korrelierten Bewegungen besser quantifizieren zu können, werden die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  definiert (siehe Gleichungen (3.25) und (3.26)).

$$\alpha \equiv \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad \text{und} \quad (1 - \alpha) \equiv \frac{\sigma_{--}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (3.25)$$

$$\beta \equiv \frac{2\sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (3.26)$$

Nach Gleichung (3.22) entspricht  $\alpha$  bei einem idealen Elektrolyten demnach der Transportzahl. Im Falle nicht-idealer Elektrolyte ist dies nicht der Fall, weil die Transportkoeffizienten

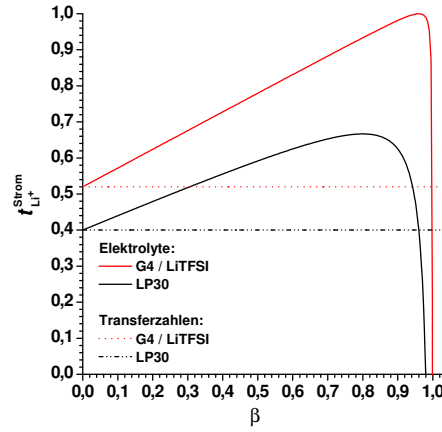


Abbildung 3.19: Auftragung der Transferzahl  $t_{Li^+}^{Strom}$  gegen den Parameter  $\beta$  für die Elektrolyte G4/LiTFSI und LP30 unter der Annahme, dass  $\alpha$  der Transportzahl  $t_{Li^+}^{NMR}$  entspricht.

$\sigma_{++}$  und  $\sigma_{--}$  durch Kation-Kation bzw. Anion-Anion Korrelationen beeinflusst werden. Da die Wechselwirkungen in beiden Fällen von langreichweitigen COULOMB-Wechselwirkungen dominiert werden, sollte  $\alpha$  jedoch sehr ähnliche Werte wie die Transportzahl  $t_{Li^+}^{NMR}$  annehmen. Der Parameter  $\beta$  wird hingegen durch korrelierte Bewegungen von Kationen und Anionen bestimmt und ist somit ein Maß für deren Wechselwirkung. Nach Gleichung (3.14) führen die zu erwartenden korrelierten Bewegungen in die gleiche Richtung zu positiven Werten für  $\sigma_{+-}$  und somit ebenfalls für  $\beta$ . Die Transferzahl kann schließlich durch Kombination der Gleichungen (3.20), (3.25) und (3.26) in Abhängigkeit der eingeführten Parameter bestimmt werden (siehe Gleichung (3.27)).

$$t_{Li^+}^{Strom} = \frac{\beta^2 - 4\alpha + 4\alpha^2}{4(1 - \alpha) \cdot (\beta - 1)} \quad (3.27)$$

Abb. 3.19 zeigt eine Auftragung der Transferzahl  $t_{Li^+}^{Strom}$  in Abhängigkeit des Parameters  $\beta$  für die Elektrolyte G4/LiTFSI und LP30. Hierbei wurde angenommen, dass der Parameter  $\alpha$  der Transportzahl  $t_{Li^+}^{NMR}$  entspricht (für G4/LiTFSI:  $\alpha = 0,52$ , für LP30:  $\alpha = 0,40$ ). Der Parameter  $\beta$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Werte über 1 würden nach Gleichung (3.13) zu negativen Werten von  $\sigma_{Migration}$  führen und sind somit physikalisch nicht sinnvoll.

Wenn  $\beta = 0$  ist, entspricht die Transferzahl dem Wert des Parameters  $\alpha$ . Anschließend steigt die Transferzahl mit steigendem  $\beta$  bis diese bei  $\beta_{max} = 2\alpha$  (für  $\alpha < 0,5$ ) bzw.  $\beta_{max} = 2 \cdot (1 - \alpha)$  (für  $\alpha > 0,5$ ) ein Maximum durchläuft. Bei höheren Werten von  $\beta$  fällt



die Transferzahl rapide ab. Gleichungen (3.11), (3.25) und (3.26) zeigen, dass für  $\beta > \beta_{max}$  der Migrationsstrom der Kationen negativ wird. Solange  $\beta$  jedoch Werte unterhalb von  $\sqrt{4\alpha \cdot (1 - \alpha)}$  annimmt, wird dieser negative Migrationsstrom durch einen positiven Diffusionsstrom überkompensiert und die Transferzahl  $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$  ist weiterhin positiv.

Die sehr kleinen Transferzahlen, die bei den VLF-IS Messungen für G4/LiTFSI und LP30 erhalten wurden, legen nahe, dass  $\beta$  Werte zwischen  $\beta_{max}$  und  $\sqrt{4\alpha \cdot (1 - \alpha)}$  annimmt. Diese hohen Werte des Parameters  $\beta$  zeigen, dass stark korrelierte Bewegungen von Kationen und Anionen vorliegen und der Migrationsstrom der Lithium-Ionen sogar negativ ist. Eine experimentelle Verifizierung dieser, auf Grundlage des entwickelten Modells, erhaltenen Befunde ist anhand von elektrophoretischen NMR Methoden<sup>[262,263]</sup> möglich. Diese Methoden erlauben die separate Messung der Kationen- und Anionenflüsse  $J_+$  und  $J_-$ .

### Unterschiede zwischen Lithium-Transferzahlen bestimmt durch VLF-IS und PP-Methode

Auffällig ist, dass die in der Literatur berichteten Transferzahlen, die mittels PP-Methode gemessen wurden, deutlich höher sind als die in dieser Arbeit mittels VLF-IS bestimmten Transferzahlen. Obwohl beide Methoden dieselbe Transferzahl liefern sollten, wurden für die Lithium-Transferzahl mittels PP-Methode für einen carbonatbasierten Elektrolyten (ähnlich dem in dieser Arbeit untersuchten carbonatbasierten Elektrolyten) ein Wert von 0,34<sup>[68]</sup> und für eine Lösung von LiTFSI in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI (0,2 mol kg<sup>-1</sup>) Werte zwischen 0,22 und 0,25<sup>[264,265]</sup> berichtet.

Ein Problem bei der Verwendung der PP-Methode ist, dass die bestimmte Transferzahl  $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$  stark vom gemessenen Anfangsstrom  $I_0$  abhängt. Dieser hängt wiederum vom Zeitintervall  $\Delta t$  ab, die der Potentiostat benötigt, um den ersten Messpunkt aufzunehmen, nachdem die Gleichspannung  $V_{DC}$  angelegt wurde. Moderne Potentiostaten verfügen meist über eine Zeitauflösung im Bereich von 1 ms. Es können jedoch auch längere Zeitintervalle im Messprotokoll festgelegt werden.

Anhand der von uns gemessenen Impedanzspektren ist es möglich, den Anfangsstrom in einem PP-Experiment für ein gegebenes Zeitintervall  $\Delta t$  anhand des Betrags der Impedanz bei der Frequenz  $1/\Delta t$  wie folgt abzuschätzen:

$$I_0 \approx \frac{V_{DC}}{|\hat{Z}(1/\Delta t)|}. \quad (3.28)$$

Äquivalent hierzu kann auch der stationäre Strom  $I_{ss}$  eines PP-Experiments anhand des Betrags der Impedanz bei niedrigen Frequenzen  $f \rightarrow 0$  abgeschätzt werden (siehe Gleichung (3.29)).

$$I_{ss} \approx \frac{V_{DC}}{|\hat{Z}(f \rightarrow 0)|} \quad (3.29)$$

Die Lithium-Transferzahl, die anhand eines PP-Experiments nach Gleichung (3.30a)<sup>[125]</sup> ermittelt wird kann somit nach Gleichung (3.30b) abgeschätzt werden.

$$t_{Li^+}^{PP} = \frac{I_{ss} \cdot (V_{DC} - I_0 \cdot R_{GF})}{I_0 \cdot (V_{DC} - I_{ss} \cdot R_{GF})} \quad (3.30a)$$

$$\approx \frac{|\hat{Z}(1/\Delta t)| - R_{GF}}{|\hat{Z}(f \rightarrow 0)| - R_{GF}} \quad (3.30b)$$

Die Impedanz bei niedrigen Frequenzen setzt sich aus der Summe des Volumenwiderstands  $R_{Vol}$ , des Grenzflächenwiderstands  $R_{GF}$  und des Diffusionswiderstands  $R_{Diff}$  zusammen ( $|\hat{Z}(f \rightarrow 0)| = R_{Vol} + R_{GF} + R_{Diff}$ ). Die anhand der PP-Methode ermittelte Transferzahl  $t_{Li^+}^{PP}$  ist demnach nur dann identisch zu  $t_{Li^+}^{Strom}$ , wenn der Anfangsstrom nach dem idealen Zeitintervall  $\Delta t_{optimal}$  gemessen wird, für das gilt:  $|\hat{Z}(1/\Delta t_{optimal})| = R_{Vol} + R_{GF}$ .

Das ideale Zeitintervall  $\Delta t_{optimal}$  kann anhand der gemessenen Impedanzspektren für die Elektrolyte G4/LiTFSI und LP30 (siehe Abb. 3.20a) bestimmt werden. Aus den durchgeführten Messungen ergibt sich für G4/LiTFSI ein ideales Zeitintervall von  $\Delta t_{optimal} = 1$  s und für LP30 von  $\Delta t_{optimal} = 0,22$  s. Bei Messung des Anfangsstroms nach dem Zeitintervall  $\Delta t_{optimal}$  gilt  $t_{Li^+}^{PP} \approx t_{Li^+}^{Strom}$ . Wird der Anfangsstrom hingegen zu einem späteren Zeitpunkt gemessen ist die mittels PP-Methode bestimmte Transferzahl größer als  $t_{Li^+}^{Strom}$  (siehe Abb. 3.20b). Wenn die Transferzahl anhand der PP-Methode bestimmt werden soll, ist es demnach wichtig, das ideale Zeitintervall  $\Delta t_{optimal}$  für den untersuchten Elektrolyten in einer unabhängigen Messung zu ermitteln. Nur dann kann die korrekte Transferzahl mittels PP-Methode gemessen werden.

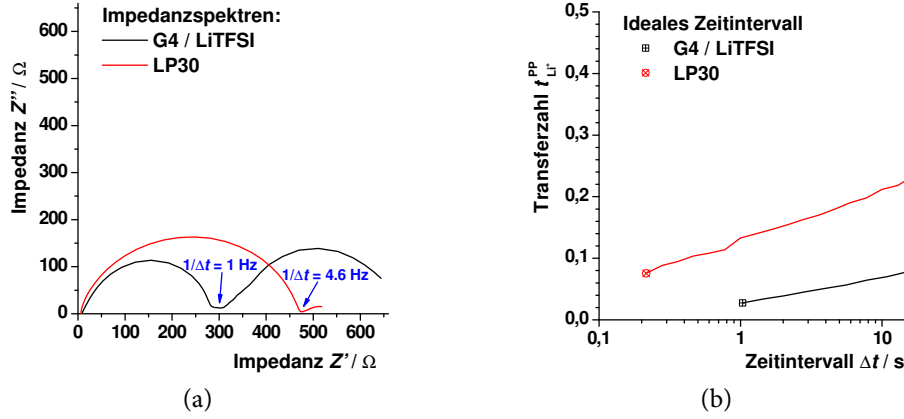


Abbildung 3.20: (a) Beispielhafte NYQUIST-Auftragung der Impedanzspektren der Elektrolyte G4/LiTFSI und LP30 zur Bestimmung des idealen Zeitintervalls  $\Delta t_{\text{optimal}}$  für das gilt:  $|\hat{Z}(1/\Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{Vol}} + R_{\text{GF}}$  und (b) die mittels PP-Methode ermittelte Transferzahl  $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$  in Abhängigkeit des Zeitintervalls  $\Delta t$ , nach dem der Anfangsstrom gemessen wird.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Lithium-Transferzahlen  $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$  von drei unterschiedlichen Elektrolyten anhand von VLF-IS in einer symmetrischen Zelle, bestehend aus zwei Lithiumelektroden und dem jeweiligen Elektrolyten, gemessen. Die für  $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$  erhaltenen Werte (LP30: 0,05–0,07; G4/LiTFSI: 0,02–0,03; Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI: 0,045–0,065) sind, vor allem bei LP30 und G4/LiTFSI, deutlich kleiner als die jeweiligen Transportzahlen  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ .

Anhand der ONSAGER-Relationen und der linearen Antworttheorie wurde deshalb ein Ausdruck zur Berechnung von  $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$  für Elektrolyte, bestehend aus einer Lösung zweier univalenter Ionenspezies in einem neutralen Lösungsmittel, hergeleitet. Die erhaltene Gleichung berücksichtigt hierbei Wechselwirkungen zwischen den Ionen und zeigt, dass die Lithium-Transferzahl deutlich kleiner als die Lithium-Transportzahl werden kann, wenn stark korrelierte Bewegungen der Kationen und Anionen vorhanden sind.

Die in dieser Arbeit mittels VLF-IS bestimmte Transferzahl  $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$  für LP30 ist außerdem deutlich kleiner als mittels PP-Methode ermittelte Werte, die in der Literatur berichtet wurden. Da diese zwei Methoden prinzipiell dieselbe Transferzahl liefern sollten, wurde der Einfluss des Zeitintervalls  $\Delta t$ , nach dem der Anfangsstrom nach Einschalten der Gleichspannung  $V_{\text{DC}}$  in einem PP-Experiment gemessen wird, näher beleuchtet. Es zeigt sich, dass bei Messungen mit der PP-Methode der Grenzflächenwiderstand  $R_{\text{GF}}$  sorgfältig untersucht und

berücksichtigt werden muss. Um korrekte Transferzahlen zu ermitteln, muss der Anfangsstrom nach einem idealen Zeitintervall  $\Delta t_{optimal}$  gemessen werden. Für dieses ideale Zeitintervall gilt:  $|\hat{Z}(1/\Delta t_{optimal})| = R_{Vol} + R_{GF}$ . Bei der Bestimmung der Transferzahl mittels VLF-IS wird der Grenzflächenwiderstand direkt gemessen und kann somit ohne weiteren Aufwand berücksichtigt werden.

#### **Diskussion des Eigenanteils**

Die Konzeption der Experimente wurde von Herrn Fabian WOHDE in Abstimmung mit Herrn Prof. Dr. ROLING durchgeführt. Herr Fabian WOHDE entwickelte außerdem in Zusammenarbeit mit den Herren Friedbert BEPPERLING, Daniel BIEKER und Frau Katja BENDER aus der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg die verwendete Messzelle. Vorarbeiten zur Messung der Ionenleitfähigkeit der Elektrolyte wurden von Herrn Alexander GESE im Rahmen seiner Bachelorarbeit und von Herrn Sebastian RENKER im Rahmen einer wissenschaftlichen Hausarbeit unter der experimentellen und wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Fabian WOHDE durchgeführt. Die in dieser Publikation gezeigten experimentellen Arbeiten wurden ebenfalls von Herrn Fabian WOHDE durchgeführt und ausgewertet.

Neben Herrn Prof. Dr. ROLING wirkte ich bei der Entwicklung und Korrektur des theoretischen Modells, insbesondere im Hinblick auf die Analyse der Potentialabfälle, mit. Außerdem diskutierte ich die gezeigten Ergebnisse intensiv mit den Herren Fabian WOHDE und Prof. Dr. ROLING. Herr Fabian WOHDE erstellte das Manuskript, an dem von Herrn Prof. Dr. ROLING und mir Korrekturarbeiten vorgenommen wurden. Die Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Journal of The Electrochemical Society* übernahm Herr Fabian WOHDE.

### 3.4 Untersuchung der Interkalation von TFSI<sup>-</sup> in Graphit mittels *in situ* Raman-Spektroskopie

*Electrochimica Acta (in press).*

*In-Situ Raman Study of the Intercalation of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid Ions into Graphite  
inside a Dual-Ion Cell.*

Marco Balabajew, Hendrik Reinhardt, Nicolas Bock, Marc Duchardt, Stefan Renato Kachel,  
Norbert Hampp und Bernhard Roling.

In dieser Arbeit wurde die Interkalation und die Deinterkalation von TFSI<sup>-</sup> in Graphit mittels *in situ* RAMAN-Spektroskopie während der ersten zwei Zyklen einer Dual-Ionen-Zelle untersucht. Die Messungen wurden an einer ähnlichen Zelle durchgeführt, wie sie bereits in der Publikation aus Abschnitt 3.2 verwendet wurde. Bei der Graphitelektrode handelte es sich jedoch um einen hoch porösen Graphitschaum. Die Interkalation des Anions ist von zentraler Bedeutung in Dual-Ionen-Zellen, da es sich dabei um einen wichtigen und limitierenden Prozess bei der Ladungsspeicherung handelt. Zudem stellt sie einen grundlegenden Unterschied zu den Prozessen in gewöhnlichen Lithium-Ionen-Batterien dar.

PLACKE *et al.*<sup>[51]</sup> untersuchten die Interkalation verschiedener Anionen bereits mittels *in situ* Röntgenpulverdiffraktometrie und konnten so Informationen über die Stufenbildung und Abstände zwischen den Graphenschichten (und somit über die Aufweitung der Schichtabstände) in GICs erlangen. RAMAN-Spektroskopie erlaubt die Untersuchung einiger weiterer Eigenschaften der GIC. Neben der Stufenbildung können auch Informationen über die Änderung der Elektronenkonzentration, Spannungen im Material, Defekte und die Leitfähigkeit der Elektrode erhalten werden. HARDWICK *et al.*<sup>[176]</sup> führten im Jahr 2008 bereits eine Untersuchung der Interkalation von TFSI<sup>-</sup> mittels *in situ* RAMAN-Spektroskopie durch. Diese wurde jedoch mit dem Hintergrund der ungewollten Interkalation des Anions in Ruß in Kompositelektroden für Lithium-Ionen-Batterien durchgeführt. Zudem wurde auf eine detaillierten Auswertung der RAMAN-Spektren verzichtet.

Des Weiteren beschränken sich die bisherigen Untersuchungen auf den ersten Zyklus der Interkalation und Deinterkalation. In dieser Arbeit wurden hingegen die ersten zwei Zyklen untersucht, um Informationen über den Einfluss der kinetischen Hemmung der Interkalation im ersten Zyklus zu erlangen. Außerdem wurden Veränderungen des Graphits durch die Lagerung im entladenen Zustand betrachtet.

#### Raman-Spektrum von Graphit

Abb. 3.21 zeigt das RAMAN-Spektrum des hier untersuchten Graphitschaums. Das RAMAN-Spektrum von Graphit weist im wesentlichen drei wichtige Banden auf, von denen hier jedoch lediglich zwei beobachtet werden. Bei  $1582\text{ cm}^{-1}$  befindet sich der sogenannte G-Peak und im Bereich von  $2600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  die 2D-Bande. Die G-Bande entspricht einer  $E_{2g}$  Schwingung der  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoffatome (siehe Abb. 2.6a) und lässt sich gut mit einer einzelnen LORENTZ-Kurve beschreiben. Bei der 2D-Bande handelt es sich hingegen um einen Oberton der D-Bande. Die D-Bande befindet sich für gewöhnlich bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  und benötigt Defekte wie Kanten, Punktdefekte oder Fehler in der Orientierung der Schichten<sup>[187,266–268]</sup> um aktiviert zu werden. Es handelt sich bei dieser Schwingung um eine *breathing mode* (siehe Abb. 2.6b). Das Fehlen dieser Bande (siehe Abb. 3.21) zeigt, dass der untersuchte Graphit sehr wenige Defekte aufweist. Obwohl es sich bei der 2D-Bande um einen Oberton der D-Bande handelt, wird diese auch bei defektfreiem Graphit beobachtet.<sup>[184]</sup> Für die Anpassung der 2D-Bande werden zwei Kurven benötigt, wobei der Peak bei höheren Wellenzahlen stets der intensivere ist.

#### In situ Raman Messungen

Um Veränderungen der Struktur und der Eigenschaften des Graphits während der Interkalation und der Deinterkalation in den ersten beiden Zyklen zu untersuchen, wurden RAMAN-Spektren bei vorgegebenen Spannungen aufgenommen. Die Spannungen wurden anhand der aus Lade-/Entladekurven bestimmten differentiellen Kapazität ausgewählt und sind in Abb. 3.22 durch Punkte gekennzeichnet. Die Auftragung der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit des Potentials zeigt deutlich eine kinetische Hemmung der Interkalation von

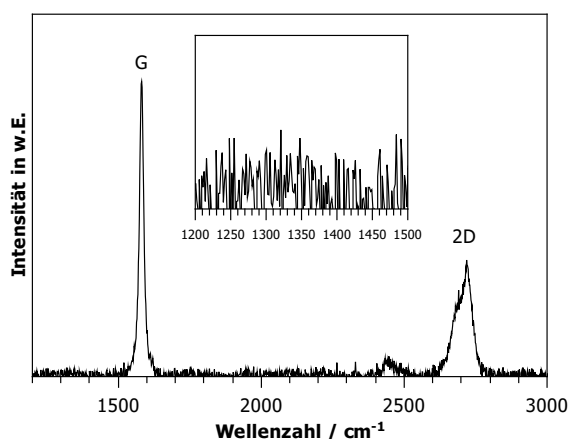


Abbildung 3.21: RAMAN-Spektrum des unzyklisierten Graphitschaums. Die G- und die 2D-Banden sind deutlich zu erkennen. Eine D-Bande kann nicht beobachtet werden (siehe Vergrößerung).

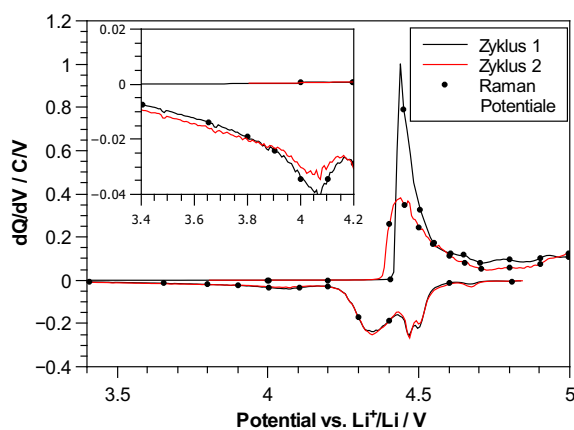


Abbildung 3.22: Differentielle Kapazität in Abhängigkeit der Spannung in den ersten zwei Zyklen einer Dual-Ionen-Zelle. Die Punkte kennzeichnen die Potentiale, bei denen RAMAN-Spektren gemessen wurden.

$\text{TFSI}^-$  im ersten Zyklus, die sich durch das Einsetzen der Interkalation bei höheren Potentialen als im zweiten Zyklus äußert. Bei der Deinterkalation ist hingegen kein signifikanter Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Zyklus zu erkennen. Abb. 3.23 zeigt beispielhaft ausgewählte Spektren, die während des ersten (siehe Abb. 3.23a) und des zweiten Zyklus (siehe Abb. 3.23b) gemessen wurden.

Die auffälligste Veränderung der Spektren ist die Aufspaltung der G-Bande und die zunehmende Blauverschiebung der resultierenden Peaks. Diese Aufspaltung und Blauverschiebung ist wohlbekannt für GICs. Sie hängt mit der Bildung von Verbindungen der Stufe 3 oder größer zusammen und kann durch das *nearest layer model* beschrieben werden.<sup>[172]</sup> Durch die

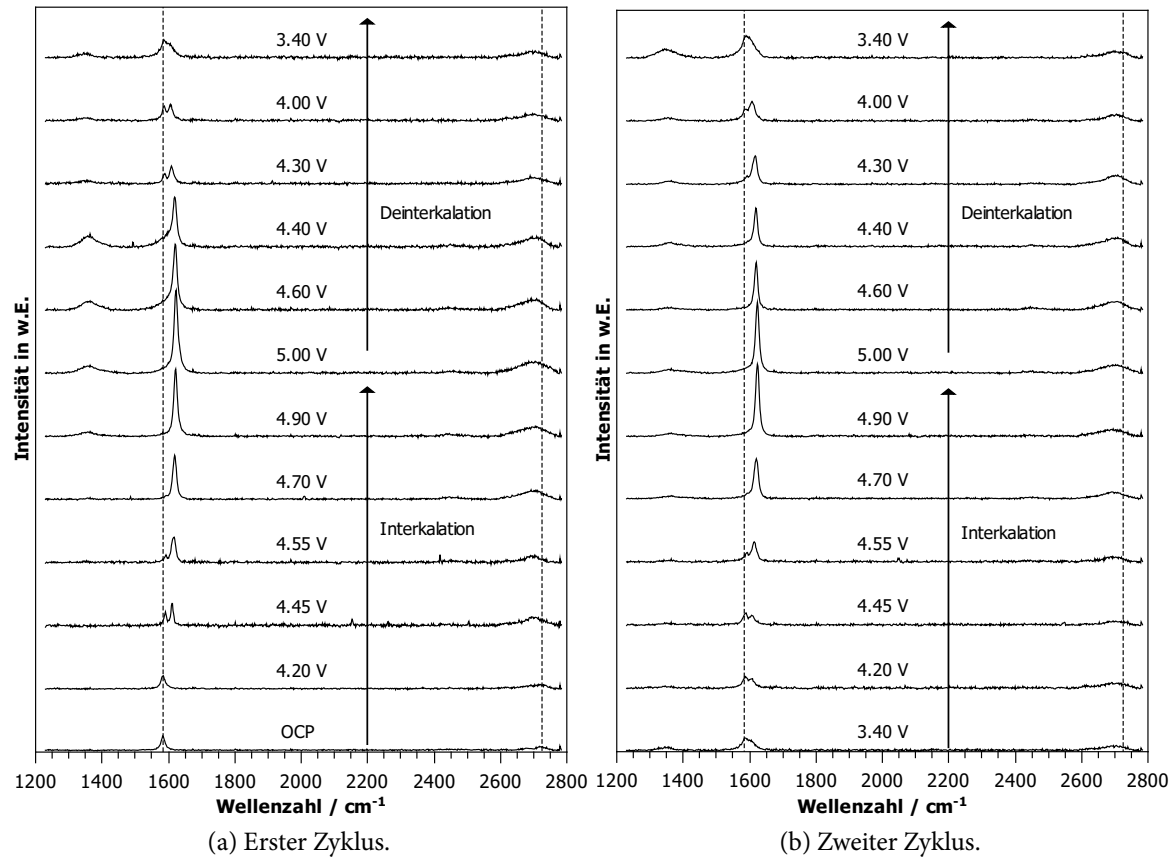
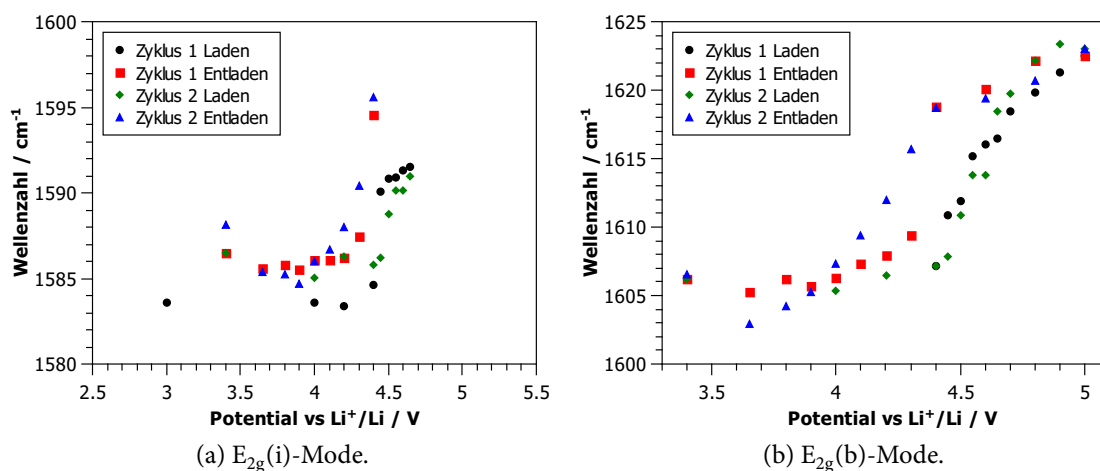


Abbildung 3.23: Ausgewählte RAMAN-Spektren, die während des (a) ersten und (b) zweiten Zyklus gemessen wurden. Die gestrichelten Linien markieren die ursprünglichen Positionen des G-Peaks und des intensiveren der beiden 2D-Peaks.





Abbildungung 3.24: Position der beiden  $E_{2g}$ -Moden in Abhängigkeit des Potentials.

Interkalation gibt es Graphenschichten mit unterschiedlicher chemischer Umgebung. Bei der Bande bei niedrigeren Wellenzahlen handelt es sich um die  $E_{2g}$ -Mode der Graphenschichten, die zu zwei andere Graphenschichten benachbart sind (engl. *inner layers*, innere Lagen,  $E_{2g}(i)$ -Mode). Bei höheren Wellenzahlen ist hingegen die Schwingung der Graphenschichten, die zu einer Anionenlage benachbart sind (engl. *boundary layers*, Randlagen,  $E_{2g}(b)$ -Mode), zu beobachten. GICs der Stufen 2 und 1 zeigen keine zwei  $E_{2g}$ -Peaks mehr, da ausschließlich zu Anionen benachbarte Graphenlagen vorhanden sind.

Die Aufspaltung der Peaks beginnt bei 4,40 V. Bei diesem Potential zeigt sich aufgrund der einsetzenden Interkalation der Anionen ein starker Anstieg der differentiellen Kapazität (siehe Abb. 3.22). Mit der Aufspaltung setzt außerdem eine Blauverschiebung der  $E_{2g}$ -Banden gegenüber der ursprünglichen G-Bande ein (siehe Abb. 3.24). Diese Blauverschiebung kommt durch die positive Aufladung (und damit durch die sinkende Elektronenkonzentration) der Graphenschichten zustande.<sup>[180,190]</sup> Mit zunehmender Menge an interkalierten Anionen steigt die Ladungsdichte der Graphenschichten und die Peaks verschieben sich zu höheren Wellenzahlen. Da die Ladung hauptsächlich in den anionennahen Schichten lokalisiert ist,<sup>[149]</sup> ist die Verschiebung der  $E_{2g}(b)$ -Bande ausgeprägter als die der  $E_{2g}(i)$ -Bande.

Das Verhalten des G-Peaks zeigt bei der Interkalation von Anionen einen signifikanten Unterschied zum Verhalten bei der Interkalation von Lithium-Ionen. Im Falle von  $\text{Li}^+$  bildet sich zunächst eine verdünnte Stufe 1 Verbindung. Dies äußert sich durch die Blauverschiebung des G-Peaks, bevor eine Aufspaltung des Peaks stattfindet.<sup>[174,197]</sup> Bei der Interkalation von  $\text{TFSI}^-$

bleibt die Position des G-Peaks hingegen konstant und es kommt erst mit der Aufspaltung zu einer Verschiebung. Demnach wird instantan eine GIC mit einer Stufe  $n \geq 3$  gebildet.

Während der Deinterkalation findet eine Rotverschiebung der Peaks statt, die mit der steigenden Elektronenkonzentration der Graphenschichten erklärt werden kann. Auch am Ende des Entladevorgangs sind weiterhin zwei sich stark überlappende  $E_{2g}$ -Banden zu erkennen (siehe Abb. 3.23). Die Deinterkalation ist somit nicht vollständig und es bleibt ein gewisser Anteil an  $\text{TFSI}^-$  im Graphit zurück.

Die Verschiebung der  $E_{2g}$ -Banden während des ersten und des zweiten Ladezyklus unterscheiden sich trotz der im ersten Ladezyklus vorhandenen kinetischen Hemmung nicht signifikant. Überraschenderweise ist jedoch zwischen den beiden Entladezyklen ein Unterschied in der Verschiebung der  $E_{2g}$ -Peaks zu erkennen. Während es im ersten Entladezyklus zu einer sprunghaften Rotverschiebung der Positionen des  $E_{2g}(\text{b})$ - und des  $E_{2g}(\text{i})$ -Peaks bei 4,3 V bzw. 4,2 V kommt, ist im zweiten Entladezyklus eine graduelle Rotverschiebung zu beobachten (siehe Abb. 3.24).

Bei der Interkalation und der Deinterkalation ändert sich außerdem das Verhältnis  $I_i/I_b$  der Intensitäten des  $E_{2g}(\text{i})$ - und des  $E_{2g}(\text{b})$ -Peaks (siehe Abb. 3.25a). Dieses hängt nach Gleichung (2.6)<sup>[198]</sup> mit der Stufe der GIC zusammen. Unter der Annahme, dass das Verhältnis der Streuquerschnitte der inneren Lagen und der Randlagen  $\sigma_i/\sigma_b = 1$  beträgt, kann demnach die Stufe in Abhängigkeit des Potentials bestimmt werden.

$$\frac{I_i}{I_b} = \frac{\sigma_i}{\sigma_r} \frac{n - 2}{2} \quad (2.6)$$

Während des ersten Ladezyklus sinkt die Stufe schnell auf einen nahezu konstanten Wert von knapp über 2 ab. Beim Entladen nimmt der Index der Stufe mit sinkendem Potential wieder zu. Bei ca. 4,2 V deutet sich hierbei ein Plateau im Bereich einer Stufe von 3–4 an. Wie die differentielle Kapazität zeigt (siehe Abb. 3.22), ist bei diesen Potentialen die Deinterkalation weitgehend abgeschlossen. Im zweiten Ladezyklus bleibt die Stufe bis zu einem Potential von ca. 4,5 V nahezu konstant und sinkt anschließend wie im ersten Ladezyklus ab.

GICs mit einer Stufe von 2 oder kleiner sollten keinen  $E_{2g}(\text{i})$ -Peak mehr aufweisen. Trotzdem werden hier scheinbar GICs mit einer Stufe von knapp über 2 beobachtet. Dies kann daran liegen, dass der Anregungslaser Bereiche mit Stufe 2 Verbindungen und Bereiche mit

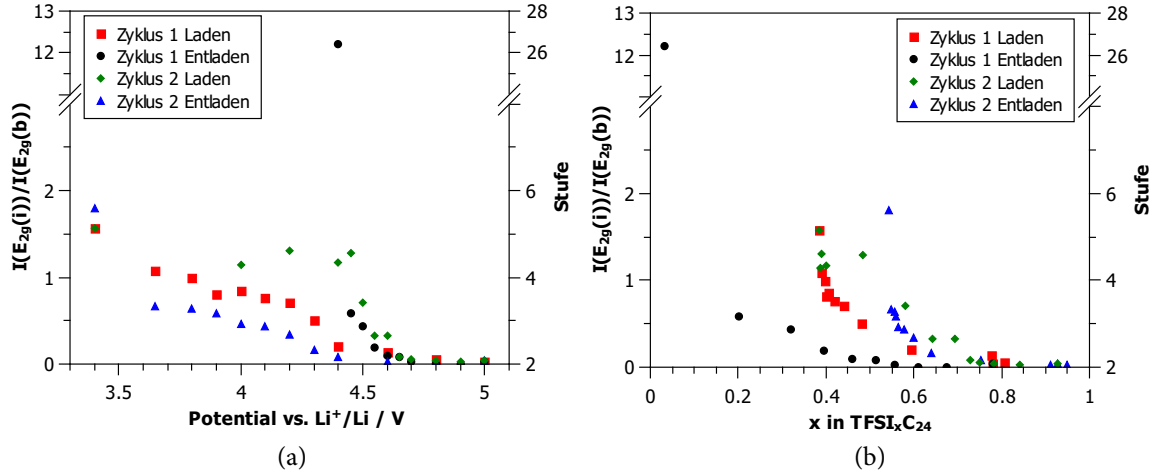


Abbildung 3.25: Auftragung des Intensitätsverhältnisses des E<sub>2g(i)</sub>-Peaks und des E<sub>2g(b)</sub>-Peaks in Abhängigkeit (a) des Potentials und (b) der Zusammensetzung. Die Stufen wurden unter der Annahme berechnet, dass das Verhältnis der Streuquerschnitte der inneren Lagen und der Randlagen eins beträgt. Die Zusammensetzung in (b) wurde unter der Annahme berechnet, dass der gesamte Ladungsfluss durch Interkalation und Deinterkalation von TFSI<sup>-</sup> zustande kommt.

Stufe 3 Verbindungen beleuchtet. Ein weiterer möglicher Grund sind Abweichungen von der Annahme, dass das Verhältnis der Streuquerschnitte der inneren Lagen und der Randlagen eins beträgt. Da die ermittelten Stufen in einem plausiblen Bereich liegen, scheint dies allerdings eine gute Näherung zu sein.

Abb. 3.25b zeigt die Stufe in Abhängigkeit der Zusammensetzung der GIC. Es zeigt sich, dass Stufen mit niedrigem Index über einen weiten Bereich vorherrschen. Während des Entladens steigt die Stufe dann bei einer Zusammensetzung im Bereich von  $x = 0,4-0,55$  rapide an.

Ein weiterer interessanter Trend zeigt sich in der auf die Ausgangsintensität des G-Peaks normierten Summe der Intensitäten des E<sub>2g(i)</sub>- und des E<sub>2g(b)</sub>-Peaks. Diese steigt während des Ladens, sobald die Interkalation von TFSI<sup>-</sup> beginnt, an und sinkt während des Entladens. Die Intensität hängt über die optische Skin-Tiefe  $\delta$  nach Gleichung (3.31) mit der elektronischen Leitfähigkeit  $\sigma$  des Graphits zusammen.<sup>[269]</sup>

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (3.31)$$

Hierbei stellt  $\mu$  die magnetische Permeabilität und  $\omega$  die Kreisfrequenz des Lasers dar. Die steigende Intensität weist somit auf eine sinkende elektronische Leitfähigkeit der Elektrode mit voranschreitender Interkalation hin.

Dies ist sehr überraschend, da GICs für gewöhnlich höhere elektronische Leitfähigkeiten aufweisen als reiner Graphit.<sup>[157,270,271]</sup> Ein möglicher Grund für diese Beobachtung könnte sein, dass das Verhältnis der Streuquerschnitte der inneren Lagen und der Randlagen deutlich kleiner als eins ist. Während der Interkalation nimmt die relative Anzahl an Randlagen zu, was dann zu einem Anstieg der Intensitäten führen könnte. Da die zuvor berechneten Stufen jedoch in einem sinnvollen Bereich liegen, ist anzunehmen, dass das Verhältnis der Streuquerschnitte zumindest nahe 1 ist.

Die Elektronenkonzentration beeinflusst nicht nur die Positionen der  $E_{2g}$ -Banden, sondern auch die Position und Intensität der 2D-Bande. Das Intensitätsverhältnis der intensiveren 2D-Bande und der  $E_{2g}$ -Banden nimmt mit steigendem Potential etwa um einen Faktor drei ab. Dies hängt mit der während der Interkalation sinkenden Elektronenkonzentration zusammen.<sup>[190]</sup>

Eine sinkende Elektronenkonzentration führt für gewöhnlich auch zu einer Blauverschiebung der 2D-Bande.<sup>[190]</sup> Stattdessen tritt jedoch eine plötzliche Rotverschiebung auf, sobald die Interkalation von  $\text{TFSI}^-$  beginnt. Anschließend bleibt die Position nahezu konstant. Diese Rotverschiebung kommt durch Spannungen im Material<sup>[195,272]</sup> durch Deformation der Graphenschichten bei der Interkalation zustande. Solche Spannungen treten auf, wenn die Interkalation nach dem DAUMAS-HÉROLD-Modell abläuft.<sup>[147]</sup> Hierbei interkalieren Ionen zwischen alle Schichten und die Bildung verschiedener Stufen kommt durch ihre laterale Anordnung zustande. Es kommt dabei zu einer Deformierung der Graphenschichten (siehe Abb. 2.5b) und somit zu Spannungen im Material. Der Übergang zwischen GICs verschiedener Stufen ist somit durch laterale Diffusion der Ionen möglich.

In Abb. 3.23 zeigen sich weitere auffällige Trends bei der Interkalation und der Deinterkalation. Während des ersten Zyklus wird ab 4,9 V der D-Peak sichtbar. Wie zuvor bereits erwähnt, ist diese Bande nur sichtbar, wenn der Graphit Defekte aufweist. Die erste Interkalation induziert demnach Defekte in der Graphitmatrix. Während der Deinterkalation steigt die relative Intensität des D-Peaks im Vergleich zu den  $E_{2g}$ -Peaks an (siehe Abb. 3.26a). Im zweiten Zyklus sinkt diese, sobald die Interkalation von  $\text{TFSI}^-$  beginnt, und steigt während

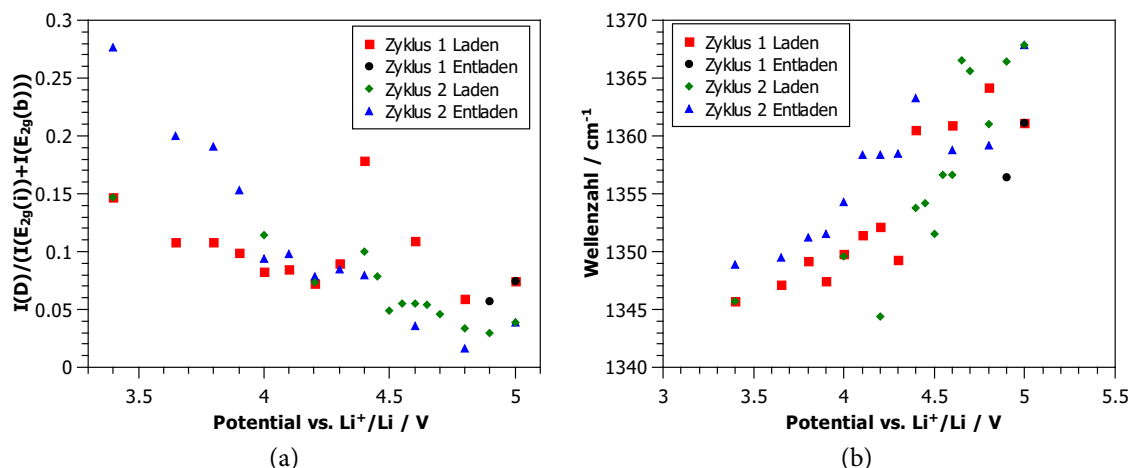


Abbildung 3.26: Auftragung (a) des Verhältnisses der Intensität der D-Bande und der Summe der Intensitäten der  $E_{2g}$ -Banden und (b) der Position der D-Bande gegen das Potential.

der Deinterkalation wieder. Die Interkalation verringert im zweiten Zyklus somit die Menge an Defekten, während die Deinterkalation Defekte induziert. Neben einer Änderung der relativen Intensität des D-Peaks variiert auch die Position und zeigt ähnliche Trends wie die  $E_{2g}$ -Moden (siehe Abb. 3.26b). Dies rührt vermutlich ebenfalls von der variierenden Ladungsdichte der Graphenschichten her.

### Langzeitverhalten

Zur Untersuchung des Verhaltens bei längerer Lagerung im entladenen Zustand wurde die Zelle nach Beendigung des zweiten Zyklus bei Raumtemperatur gelagert und nach ein und nach zwei Wochen jeweils ein RAMAN-Spektrum aufgenommen. Abb. 3.27 zeigt die normierten Spektren im Vergleich mit dem normierten Spektrum, das am Ende des zweiten Zyklus gemessen wurde. Während der Lagerung verschwindet der D-Peak nahezu vollständig. Das Verhältnis der Intensitäten des D-Peaks und der Summe der Intensitäten der  $E_{2g}$ -Peaks sinkt um etwa eine Größenordnung von 0,28 auf 0,029. Die durch die Interkalation und Deinterkalation induzierten Defekte scheinen demnach selbstheilend zu sein.

Eine weitere offensichtliche Änderung ist, dass die beiden  $E_{2g}$ -Banden schärfer werden und nach der Lagerung deutlich besser getrennt sind. Dies könnte in einer lateralen Diffusion von im Graphit verbliebenem  $\text{TFSI}^-$  begründet sein, die zur Bildung besser definierter Stufen

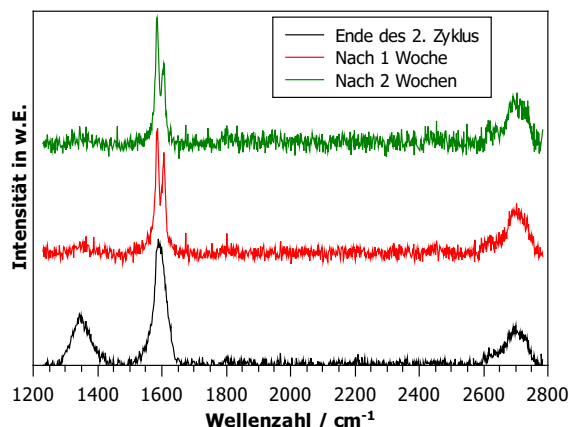


Abbildung 3.27: Normierte RAMAN-Spektren am Ende des zweiten Zyklus und nach Lagerung im entladenen Zustand für ein und zwei Wochen.

führt. Die Position aller Peaks bleibt hingegen über die Zeit konstant. Somit ändert sich die Elektronenkonzentration der Graphenschichten nicht signifikant.

Nach der zweiwöchigen Lagerung wurden zwei weitere Lade-/Entladezyklen durchgeführt. Abb. 3.28 zeigt eine Auftragung der daraus erhaltenen differentiellen Kapazität gegen das Potential. Obwohl noch  $\text{TFSI}^-$  in der Graphitmatrix vorhanden ist, zeigt der erste Zyklus nach der Lagerung wieder eine kinetische Hemmung. Dies widerspricht der Erklärung von PLACKE *et al.*,<sup>[23]</sup> dass es sich bei der kinetischen Hemmung um eine anfängliche Aufweitung der Schichtabstände handelt. Als weiteren möglichen Erklärungsansatz nannten sie eine ungenügende Benetzung der Elektrode. Doch auch dieser Grund kann aufgrund der langen Lagerung, der Präparation der Zelle und der hohen Porosität der Elektrode ausgeschlossen werden.

Es scheint vielmehr eine Verbindung zwischen den durch Interkalation und Deinterkalation induzierten Defekten und der kinetische Hemmung zu existieren. Möglicherweise handelt es sich um Fehler in der Schichtung der Graphenschichten,<sup>[267,268]</sup> die durch laterale Bewegung der Graphenschichten während der Interkalation entstehen. Eine Selbstheilung dieser Art von Defekten benötigt lediglich laterale Bewegung von Graphenschichten. Dies ist somit eine plausible Erklärung für das erneute Erscheinen der zu Beginn beobachteten kinetischen Hemmung der Interkalation.

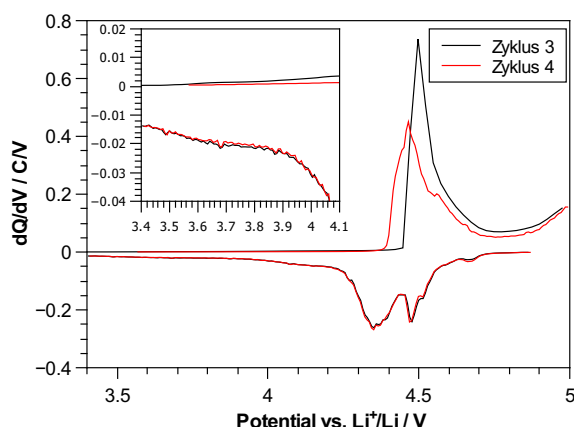


Abbildung 3.28: Auftragung der differentiellen Kapazität gegen das Potential für zwei Lade-/Entladezyklen, die nach einer zweiwöchigen Lagerung im entladenen Zustand gemessen wurden.

### Zusammenfassung

In dieser Publikation konnte mittels *in situ* RAMAN-Spektroskopie der Einfluss der Interkalation von TFSI<sup>-</sup> auf die Graphitelektrode während der ersten zwei Zyklen einer Dual-Ionen-Zelle untersucht werden. Die Aufspaltung des G-Peaks zeigt deutlich die Bildung von GICs mit verschiedenen Stufen, abhängig von der Menge des interkalierten TFSI<sup>-</sup>. Im Gegensatz zur Interkalation von Li<sup>+</sup> bildet sich zu Beginn keine verdünnte Stufe 1 Verbindung,<sup>[174,197]</sup> sondern die Interkalation führt direkt zu GICs mit einer Stufe  $n \geq 3$ . Zudem zeigt das Vorhandensein zweier E<sub>2g</sub>-Peaks am Ende des Entladeprozesses, dass Anionen im Graphit verbleiben.

Die zunehmende Gesamtintensität der beobachteten Peaks legt nahe, dass die elektronische Leitfähigkeit der Graphitelektrode mit zunehmender Menge von interkaliertem TFSI<sup>-</sup> abnimmt. Dies ist entgegengesetzt zur Erwartung, da GICs für gewöhnlich höhere elektronische Leitfähigkeiten als reiner Graphit aufweisen.<sup>[157,270,271]</sup>

Verschiebungen der Position der beobachteten Peaks zeigen, dass sich die Elektronenkonzentration der Graphitmatrix mit der Interkalation ändert. Dies äußert sich in einer Blauverschiebung der E<sub>2g</sub>-Banden und der D-Bande mit zunehmender Interkalation. Die plötzliche Rotverschiebung der 2D-Bande im erste Zyklus zeigt hingegen, dass die Interkalation zu Spannungen im Material führt, und ist demnach ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Interkalation nach dem DAUMAS-HÉROLD-Modell abläuft.

Die D-Bande wird bei der frischen Graphitelektrode zunächst nicht beobachtet. Während der Interkalation im ersten Zyklus bildete sich diese jedoch aus. Durch diesen Prozess werden demnach Defekte induziert. Die Anzahl dieser Defekte variiert während des Zyklisierens.

Nach der zweiwöchigen Lagerung der Zelle im entladenen Zustand ist der D-Peak wieder nahezu vollständig verschwunden. Werden nach dieser Lagerung erneut Lade-/Entladezyklen gemessen, ist im ersten Zyklus nach der Lagerung, äquivalent zum insgesamt ersten Zyklus, wieder eine kinetische Hemmung zu beobachten. Diese hängt demnach mit den selbstheilenden Defekten zusammen, die durch die Interkalation und die Deinterkalation induziert werden. Die Beobachtung widerspricht der Theorie von PLÄCKE *et al.*,<sup>[23]</sup> dass die kinetische Hemmung mit der Aufweitung der Schichten oder der Benetzung der Elektrode zusammenhängt, eindeutig.

#### **Diskussion des Eigenanteils**

Die Konzeption des Forschungsprojektes wurde von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. Dr. ROLING übernommen. Herr Stefan Renato KACHEL synthetisierte während eines Forschungspraktikums im Rahmen seines Masterstudiums unter der wissenschaftlichen und experimentellen Anleitung von Herrn Hendrik REINHARDT den als Elektrodenmaterial verwendeten Graphitschaum. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden ebenfalls von den Herren Stefan Renato KACHEL und Hendrik REINHARDT angefertigt. Im Rahmen von Forschungspraktika im Rahmen ihres Masterstudiums führten die Herren Marc DUCHARDT und Nicolas BOCK unter meiner wissenschaftlichen und experimentellen Anleitung Vorarbeiten für das Projekt durch. Teile der elektrochemischen Daten wurden ebenfalls von Herrn Nicolas BOCK während des Forschungspraktikums unter meiner Anleitung gemessen. Alle Experimente im Zusammenhang mit RAMAN-Spektroskopie wurden von mir durchgeführt und ausgewertet. Die Erstellung des Manuskripts wurde im wesentlichen von mir übernommen. Ein Teil im Zusammenhang mit der Synthese des Elektrodenmaterials wurde von Herrn Hendrik REINHARDT verfasst. Ich übernahm die Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Electrochimica Acta*. Herr Prof. Dr. ROLING hat als Ideengeber und Diskussionspartner mitgewirkt, Korrekturarbeiten am Manuskript durchgeführt und die Betreuung des Projektes übernommen. Herr Prof. Dr. HAMPP führte Korrekturarbeiten am Manuskript durch.



## 4 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss von Streukapazitäten auf impedanzspektroskopische Messungen der Doppelschichtkapazität im Dreielektrodenaufbau im Hinblick auf auftretende Messartefakte untersucht. Dazu wurde ein von FLETCHER<sup>[222]</sup> entwickeltes Modell auf Basis eines Drei-Elektroden-Äquivalentnetzwerkes für die Beschreibung von Messungen mit drei ionenblockierenden Elektroden weiterentwickelt. Anhand von Netzwerken aus elektrischen Bauteilen wurde das Modell verifiziert und der Einfluss der Positionierung der RE auf auftretende Artefakte untersucht.

Es zeigte sich, dass die Positionierung der RE in der Nähe der WE gravierende Artefakte erzeugen kann, die leicht zu einer falschen Interpretation der Messdaten führen können. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass unter gewissen Umständen als einziges Artefakt ein *Pseudo-Bulk Halbkreis* auftritt. Hierfür muss eine von zwei Bedingungen erfüllt sein. Entweder müssen (i) die Impedanzen der WE und der CE ( $Z_{WE} = Z_{CE}$ ) und die Streukapazitäten  $C_{WE-RE}^{Streu}$  und  $C_{RE-CE}^{Streu}$  identisch sein oder (ii) die Impedanzen der WE und der RE ( $Z_{WE} = Z_{RE}$ ) und die Streukapazitäten  $C_{WE-CE}^{Streu}$  und  $C_{RE-CE}^{Streu}$  müssen identisch sein. Die in diesem Fall auftretenden Artefakte können leicht durch mehrere Messungen mit Kabeln unterschiedlicher Länge identifiziert werden.

Durch Messung der Impedanzspektren im Dreielektrodenaufbau mit drei unterschiedlichen Zellen konnte außerdem demonstriert werden, dass das theoretische Modell geeignet ist, um Messungen an realen Systemen zu beschreiben. Diese Messungen zeigen, dass eine Positionierung der RE nahe der WE in der Tat zu ausgeprägten Artefakten führen, die leicht falsch interpretiert werden können. Neben einer vorteilhaften Positionierung der RE (am besten mittig zwischen WE und CE) ist jedoch auch das Verhältnis der Doppelschichtkapazität der WE zu den Streukapazitäten von großer Bedeutung. Ist das Verhältnis  $a = C_{WE}/3C^{Streu}$

zu klein, sind die ermittelten Werte für die Doppelschichtkapazität und den Elektrolytwiderstand der WE abhängig vom Betrag der Streukapazitäten und stark fehlerbehaftet. Da die Streukapazitäten durch die Kapazitäten der verwendeten Kabel dominiert werden, sind die ermittelten Werte zudem abhängig von der Kabellänge.

Um verlässliche Doppelschichtkapazitäten und Elektrolytwiderstände der WE ermitteln zu können, sollten deshalb eine große WE und möglichst kurze, aktiv geschirmte Kabel verwendet werden. Dies führt zu einem großen Verhältnis  $a$  und minimiert so die Fehler (für Fehler unter 5 % bei beiden Größen:  $a > 41$ ). Außerdem sollte die CE eine nahezu identische Impedanz wie die WE aufweisen und die RE mittig zwischen diesen beiden Elektroden positioniert werden. Das einzige auftretende Messartefakt ist dann ein *Pseudo-Bulk Halbkreis*, der leicht als solches identifiziert werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Ionentransportprozesse in Elektrolyten für Dual-Ionen-Zellen untersucht. In einem ersten Projekt wurde hierbei die Bildung von Konzentrationsgradienten in einer exemplarischen Dual-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Lithiumelektrode, einer Graphitelektrode und einem Gemisch aus Pyr<sub>1,4</sub>TFSI und LiTFSI als Elektrolyt, untersucht. Die Konzentrationsgradienten wurden indirekt durch Messung der Elektrolytwiderstände der gesamten Zelle und der Halbzellen mittels potentiostatischer und galvanostatischer EIS im Zwei- und Dreielektrodenaufbau ermittelt. Da die Leitfähigkeit, und somit auch der Elektrolytwiderstand, bei dem verwendeten Elektrolyten stark von der Konzentration des Lithiumsalzes abhängt,<sup>[60]</sup> spiegeln die beobachteten Änderungen der Elektrolytwiderstände Änderungen der Li<sup>+</sup>-Konzentration bzw. des Stoffmengenanteils von LiTFSI wider.

Durch FEM Simulationen der Transportprozesse in einem idealisierten System mit planaren Elektroden und unter Vernachlässigung irreversibler Prozesse konnten die Messergebnisse qualitativ beschrieben werden. Die Simulationen erlaubten somit die Untersuchung der Konzentrationsprofile, die im Elektrolyten vorherrschen. Während des Ladens der Dual-Ionen-Zelle kommt es an der Lithiumelektrode zu einer starken Abnahme des Stoffmengenanteils von LiTFSI. An der Graphitelektrode kommt es hingegen zu einer leichten Zunahme dieses Stoffmengenanteils. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Mobilitäten der verschiedenen ionischen Spezies erklären. Da die Mobilität von Li<sup>+</sup> am niedrigsten ist, trägt der

---

Transport der Lithium-Ionen am wenigsten zur Erhaltung der Ladungsneutralität bei. Deshalb sind Konzentrationsänderungen, die durch Transport zur Erhaltung der Ladungsneutralität auftreten, bei  $\text{TFSI}^-$  und  $\text{Pyr}_{1,4}^+$  deutlich ausgeprägter als bei  $\text{Li}^+$ .

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass während der ersten Zyklen ein effektiver Transport von LiTFSI aus dem Volumen des Elektrolyten zur Lithiumelektrode stattfindet und es so zu einer Änderung der durchschnittlichen Elektrolytwiderstände (über einen Lade-/Entladezyklus gemittelt) in den beiden Halbzellen kommt. Die Zeit, die nötig ist, bis sich die durchschnittlichen Elektrolytwiderstände der Halbzellen nicht mehr ändern, wird durch die Diffusion der langsamsten Spezies, also  $\text{Li}^+$ , über die Hälfte des Elektrodenabstands bestimmt.

Im zweiten Projekt des zweiten Teils dieser Arbeit wurden Transferzahlen von Lithium-Ionen in drei unterschiedlichen Elektrolyten (LP30, G4/LiTFSI und  $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI/LiTFSI}$ ) mittels VLF-IS bestimmt. Hierfür wurden Messungen an einer symmetrischen Zelle bestehend aus zwei Lithiumelektroden und dem jeweiligen Elektrolyten durchgeführt. Die Messung von Impedanzspektren bis zu sehr niedrigen Frequenzen von 0,1 mHz erlaubt neben der Bestimmung des Elektrolytwiderstands auch die Bestimmung des Diffusionswiderstands. Anhand dieser beiden Größen kann dann die Lithium-Transferzahl berechnet werden.

Die erhaltenen Transferzahlen sind sehr viel kleiner als mittels PFG-NMR gemessene Transportzahlen der untersuchten Elektrolyte.<sup>[60,252,256–258]</sup> Um diesen großen Unterschied zu erklären, wurde ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Ionenflüsse, unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Ionen, durch Kombination der ONSAGER-Relationen und der linearen Antworttheorie aufgestellt und daraus ein Ausdruck zur Berechnung der Transferzahl hergeleitet. Es zeigt sich, dass stark korrelierte Bewegungen von Anionen und Kationen stattfinden müssen, um solch niedrige Transferzahlen, wie sie in dieser Arbeit ermittelt wurden, zu erklären.

Ein Vergleich mit in der Literatur berichteten Transferzahlen, die anhand der PP-Methode gemessen wurden,<sup>[68,264,265]</sup> zeigt, dass die von uns erhaltenen Transferzahlen wesentlich kleiner ausfallen. Dies ist besonders überraschend, da es sich um physikalisch identische Transferzahlen handeln sollte. In dieser Arbeit wurde deshalb auch der Einfluss des in PP-Experimenten gemessenen Initialstroms in Abhängigkeit des Zeitintervalls zwischen dem Einschalten der Gleichspannung und der Messung des Initialstroms auf die bestimmte Transferzahl

untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Initialstrom nach einem bestimmtem Zeitintervall  $\Delta t_{optimal}$  gemessen werden muss, um die korrekte Transferzahl zu ermitteln. Wird dieses Zeitintervall nicht eingehalten, ist die mittels PP-Methode gemessene Transferzahl aufgrund des Einflusses von Grenzflächenimpedanzen fehlerbehaftet.

Der dritte und letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Interkalation von  $\text{TFSI}^-$  in Graphit. Hierbei wurden anhand von *in situ* RAMAN-Spektroskopie Veränderungen der Graphitelektrode während des Ladens und Entladens einer Dual-Ionen-Zelle im ersten und zweiten Zyklus untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich im voll geladenen Zustand (im gewählten Potentialbereich) GICs mit einer Stufe zwischen 2 und 3 bilden. Im Gegensatz zur Interkalation von  $\text{Li}^+$  kommt es im Fall von  $\text{TFSI}^-$  zu Beginn der Interkalation nicht zur Ausbildung einer verdünnten Stufe 1 Verbindung, sondern es bildet sich instantan eine GIC mit einer Stufe  $n \geq 3$ , sobald die Interkalation einsetzt. Außerdem verbleibt am Ende des Entladeprozesses ein Teil des  $\text{TFSI}^-$  in der Graphitmatrix. Eine vollständig reversible Interkalation des Anions ist nicht möglich.

Die RAMAN-Spektren zeigen auch deutlich, dass die Interkalation von  $\text{TFSI}^-$  zu einer sinkenden Elektronenkonzentration in der Graphitmatrix führt. Dieser Effekt ist bei den Randlagen (Graphenschichten, die zu einer Anionenlage benachbart sind) ausgeprägter als in den inneren Lagen, da die Ladungsdichte vorwiegend in den Randlagen lokalisiert ist.<sup>[149]</sup> Zudem kommt es zu einer Deformation der Graphenlagen, was zu Spannungen im Material führt. Die Interkalation läuft somit nach dem DAUMAS-HÉROLD-Modell ab.<sup>[147]</sup>

Überraschenderweise deuten die Untersuchungen auch darauf hin, dass die elektronische Leitfähigkeit der Graphitelektrode mit zunehmender Interkalation von  $\text{TFSI}^-$  sinkt. Dies steht im Widerspruch zu dem für gewöhnlich beobachteten Trend, dass GICs eine höhere elektronische Leitfähigkeit aufweisen als reiner Graphit.<sup>[157,270,271]</sup>

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass durch die Interkalation und die Deinterkalation Defekte im Graphit induziert werden. Die Defekte sind bei Lagerung der Dual-Ionen-Zelle im entladenen Zustand bei Raumtemperatur selbstheilend. Sie scheinen zudem im Zusammenhang mit der kinetischen Hemmung der Interkalation von  $\text{TFSI}^-$ , die im ersten Zyklus vorhanden ist, zu stehen. Wird die Zelle nach zweiwöchiger Lagerung im entladenen Zustand, wonach nur noch sehr wenige Defekte in dem untersuchten Graphit vorhanden sind, erneut

---

geladen, ist wieder eine kinetische Hemmung vorhanden. Die Theorie von PLACKE *et al.*,<sup>[23]</sup> dass die kinetische Hemmung mit der Aufweitung der Schichten zusammenhängt, konnte somit widerlegt werden.



## 5 Summary

The first part of this thesis discusses the influence of stray capacitances on artifacts in three-electrode electrochemical impedance measurements with ion-blocking electrodes. To this end, FLETCHER'S<sup>[222]</sup> model based on a three-terminal equivalent network was refined to account for ion-blocking electrodes. The model was verified by performing measurements on networks built from electrical elements. These networks were further used to investigate the influence of the position of the RE on the induced artifacts.

The results show that positioning the RE nearby the WE induces severe artifacts. These artifacts can easily lead to a misinterpretation of the measured data. Furthermore, it was shown that under certain conditions the only artifacts are *pseudo-bulk* semicircles. To ensure that these are the only type of artifacts, one of the following two conditions must be met: (i) the impedances of the WE and the CE ( $Z_{WE} = Z_{CE}$ ) and the stray capacitances  $C_{WE-RE}^{stray}$  and  $C_{RE-CE}^{stray}$  are identical or (ii) the impedances of the WE and the RE ( $Z_{WE} = Z_{RE}$ ) and the stray capacitances  $C_{WE-CE}^{stray}$  and  $C_{RE-CE}^{stray}$  are identical. The observable *pseudo-bulk* artifacts can easily be identified by performing multiple measurements with cables of varying length.

By measuring impedance spectra of three different real electrochemical cells in a three-electrode setup, it was shown that the refined model is suitable to describe data obtained for real cells. Indeed, positioning the RE nearby the WE leads to severe artifacts and should, therefore, be avoided. Instead, the RE should be positioned in the middle between the WE and the CE. Furthermore, it is important that the double layer capacitance of the WE is much larger than the stray capacitances. Otherwise, the obtained values for the double layer capacitance and the electrolyte resistance depend on the magnitude of the stray capacitances and, therefore, are incorrect. These stray capacitances are commonly dominated by the capacitances of the used cables.

Therefore, the WE should be of large area, and short and actively shielded cables should be used. This results in a large value of  $a = C_{WE}/3C^{stray}$  which minimizes the error of the obtained values. Finally, to ensure that only *pseudo-bulk* artifacts are present the impedances of the WE and the CE should be virtually identical and the RE should be centered between the WE and the CE.

The second part of this thesis deals with ion-transport processes in electrolytes for dual-ion cells. In a first subproject, the formation of concentration gradients in a dual-ion cell, consisting of a lithium electrode, a graphite electrode and a mixture of Pyr<sub>1,4</sub>TFSI and LiTFSI as electrolyte, was investigated. This was done in an indirect fashion by measuring the electrolyte resistances of the full cell and the half-cells by means of potentiostatic and galvanostatic EIS in two- and three-electrode setup. Since the electrolyte resistance strongly depends of the lithium salt concentration,<sup>[60]</sup> the observed changes give information about the concentration of Li<sup>+</sup> and, accordingly, about the mole fraction of LiTFSI.

Additionally, FEM simulations of an idealized electrochemical cell with planar electrodes were performed. For the sake of simplicity, irreversible processes were not taken into account. The simulations were able to qualitatively describe the measured changes of the electrolyte resistances. Therefore, they could be used to investigate the concentration profiles of all species in the electrolyte. During charging of the dual-ion cell there is a strong decrease of the mole fraction of LiTFSI near the lithium electrode. In contrast, near the graphite electrode there is a small increase of the mole fraction. This effect can be explained by the low mobility of Li<sup>+</sup> compared to that of Pyr<sub>1,4</sub><sup>+</sup> and TFSI<sup>-</sup>. The requirement of electroneutrality mainly leads to a transport of TFSI<sup>-</sup> towards and of Pyr<sub>1,4</sub><sup>+</sup> away from the graphite electrode. The contribution of Li<sup>+</sup> transport is the smallest. Therefore, concentration changes due to electroneutrality in case of TFSI<sup>-</sup> and Pyr<sub>1,4</sub><sup>+</sup> are much more prominent than in the case of Li<sup>+</sup>.

Furthermore, it could be shown that during the first cycles, an effective transport of LiTFSI from the bulk of the electrolyte towards the lithium electrode takes place. This leads to changes of the electrolyte resistances, averaged over a single charge/discharge cycle. The time required to achieve stable average electrolyte resistances is determined by diffusion of the slowest species (Li<sup>+</sup>) across half of the electrode spacing.



In the second subproject, transference numbers of  $\text{Li}^+$  in three different electrolytes, namely LP30, G4/LiTFSI and Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI, were measured by means of VLF-IS. To this end, measurements with a symmetrical cell consisting of two lithium electrodes and the respective electrolyte were performed. The lower limit of the frequency range was 0.1 mHz. Such experimental conditions allow for obtaining the diffusion resistance as well as the electrolyte resistance. These two values can then be used to calculate  $\text{Li}^+$  transference numbers.

The resulting transference numbers are much smaller than transport numbers obtained by PFG-NMR.<sup>[60,252,256–258]</sup> To explain these differences, a theoretical model for the description of ion fluxes in a binary electrolyte with two univalent ionic species was developed by combining the ONSAGER reciprocal relations with linear response theory. The theoretical expressions account for all correlated movements of cations and anions. An equation to calculate transference numbers was derived from the resulting equations for the current densities. The model shows that in case of small transference numbers strong correlations between the movements of cations and anions must exist.

Transference numbers obtained by PP experiments that were reported in literature,<sup>[68,264,265]</sup> are much larger than the values obtained by VLF-IS. This is somewhat surprising since in principle, both methods determine the same transference number. These discrepancies could arise from incorrect measurements of the initial current in PP experiments, which strongly depends on the time interval the potentiostat needs to measure the first current data point after switching on the dc voltage. This work demonstrated that the initial current must be measured after a specific time interval  $\Delta t_{\text{optimal}}$ , that is determined from impedance spectra. If the initial current is measured at a different time interval, the interfacial impedances are not correctly taken into account and result in erroneous transference numbers.

In the third part of this thesis, the intercalation  $\text{TFSI}^-$  into graphite is investigated by means of *in situ* RAMAN spectroscopy. The measurements were used to monitor changes of the graphite electrode during the first and second charge/discharge cycles of a dual-ion cell. It could be shown that at the highest investigated potentials, the obtained GIC exhibits a stage index between 2 and 3. In contrast to intercalation of  $\text{Li}^+$ , no dilute stage 1 compound is formed at the beginning of  $\text{TFSI}^-$  intercalation. Instead, a GIC with a distinct stage  $n \geq 3$  is instantaneously formed. Furthermore, at the end of the discharging process, residual  $\text{TFSI}^-$  remains within the graphite matrix. A fully reversible intercalation of  $\text{TFSI}^-$  is not possible.

The RAMAN spectra also indicate that the electron concentration of the graphite decreases. This effect is more prominent in boundary layers compared to inner layers. This is due to the fact that the positive charge density of the graphite is mainly located on the boundary layers.<sup>[149]</sup> Additionally, there is a deformation of graphene layers that lead to strain in the material. This clearly shows that the intercalation follows the DAUMAS-HÉROLD model.<sup>[147]</sup>

Surprisingly, the RAMAN spectra suggest a decreasing electronic conductivity of the graphite electrode with increasing amount of intercalated TFSI<sup>-</sup>. This observation contradicts the commonly observed trend that GICs exhibit higher electronic conductivities than pure graphite.<sup>[157,270,271]</sup>

In addition, it could be shown that intercalation and deintercalation induces defects within the graphite matrix. The number of defects decreases during charging and increases during discharging. These defects also seem to be correlated to the kinetic hindrance of the intercalation observed during the first charging cycle. Storage of the discharged cell leads to a self healing of the defects. If the *healed* cell is cycled again, the kinetic hindrance reappears. This contradicts the theory of PLACKE *et al.*<sup>[23]</sup> that suggests that the kinetic hindrance in the first cycle is due to an initial opening of the interlayer spacing.

## 6 Ausblick

Das im ersten Teil dieser Arbeit entwickelte Modell zur Beschreibung von impedanzspektroskopischen Messungen mit drei blockierenden Elektroden fördert das grundlegende Verständnis über den Einfluss von Streukapazitäten auf auftretende Messartefakte. Es konnten Empfehlungen zur Minimierung und Identifizierung von Artefakten entwickelt werden. Bei Messungen an komplexeren elektrochemischen Systemen treten jedoch weitere Parameter auf, die ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf Messartefakte haben können. Zur systematischen Untersuchung des Einflusses dieser Parameter bietet sich eine schrittweise Erweiterung des Netzwerks an. Insbesondere auftretende Ladungstransferwiderstände sollten hier detailliert untersucht werden, da diese in nahezu allen elektrochemischen Systemen vorhanden sind.

Eine wichtig Voraussetzung für die Optimierung von Dual-Ionen-Zellen und auch von anderen Batteriesystemen ist die Optimierung des verwendeten Elektrolyten. Hierzu ist ein Verständnis der Ionentransportprozesse von großer Bedeutung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass unterschiedliche Mobilitäten ionischer Spezies einen grundlegenden Einfluss auf die Ausbildung von Konzentrationsgradienten in Dual-Ionen-Zellen haben. Dies konnte anhand der Messung der Elektrolytwiderstände in der gesamten Zelle und in den Halbzellen gezeigt werden. Äquivalente Studien mit anderen Elektrolyten könnten das Verständnis über den Einfluss unterschiedlicher Mobilitäten der verschiedenen ionischen Spezies erweitern.

Die qualitative Beschreibung der erhaltenen Messdaten mit FEM Simulationen erlaubte außerdem eine detaillierte Untersuchung der Konzentrationsprofile im Elektrolyten und ermöglichten so die Interpretation der Daten. Die Simulationen wurden allerdings mit einem

stark vereinfachten Modell durchgeführt. Insbesondere wurden die thermodynamischen Faktoren vernachlässigt. Zur Überprüfung der mittels Simulationen berechneten Konzentrationsprofile könnten *in situ* Messungen mit eindimensionaler bildgebender NMR Spektroskopie durchgeführt werden. SETHURAJAN *et al.*<sup>[263]</sup> konnten mit dieser Technik Konzentrationsprofile von  $\text{Li}^+$  während einer PP-Messung ermitteln. Die Technik könnte demnach zur direkten Messung der Konzentrationsprofile, und somit zur Überprüfung der Simulationsergebnisse, genutzt werden.

Bei der Ermittlung von Lithium-Transferzahlen mittels VLF-IS ergaben sich für alle untersuchten Elektrolyte ausgesprochen niedrige Werte. Das entwickelte theoretische Modell weist darauf hin, dass diese niedrigen Transferzahlen mit starken Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen zusammenhängen. Eine Änderung der Konzentration des gelösten Lithiumsalzes sollte einen signifikanten Einfluss auf diese Wechselwirkungen haben. Die konzentrationsabhängige Bestimmung von Transferzahlen könnte demnach zur Verifizierung des entwickelten Modells beitragen und das Verständnis über die Wechselwirkungen im Elektrolyten erweitern. Außerdem können, wie die Verknüpfung mit der linearen Antworttheorie zeigt, Gleichgewichtssimulationen genutzt werden, um die in dem Modell vorhandenen Transportkoeffizienten in Abhängigkeit unterschiedlicher Konzentrationen und Wechselwirkungsstärken zu ermitteln.

Im Hinblick auf die Anwendung in Dual-Ionen-Zellen wäre zudem die Ermittlung von Transferzahlen der Anionen von großem Interesse. Dies ist jedoch leider nicht ohne Weiteres möglich, da Elektroden benötigt werden, die im Hinblick auf die zu untersuchende Ionensorte reversibel sind, für alle anderen Spezies jedoch blockierend. Möglicherweise wäre dies mit der Verwendung von Graphitelektroden realisierbar. Wenn diese vorbehandelt werden, indem Anionen in die Elektroden interkaliert werden, könnten diese die Voraussetzungen gegebenenfalls erfüllen. Dies bedarf zuvor jedoch detaillierter Voruntersuchungen im Hinblick auf Stabilität und Reversibilität der vorbehandelten Elektroden und Diffusionsimpedanzen der Elektroden.

Der dritte Teil der Arbeit lieferte detaillierte Einblicke in Veränderungen der Graphitelektrode einer Dual-Ionen-Zelle durch die Interkalation von  $\text{TFSI}^-$ . Doch besonders im Hinblick

---

auf die Reversibilität der Interkalation und die Änderung der elektronischen Leitfähigkeit der Graphitelektrode bieten sich weitere Arbeiten an. Die Studie zeigte, dass auch nach vollständigem Entladen der Zelle ein Rest an  $\text{TFSI}^-$  in der Elektrode verbleibt. Der Grund hierfür konnte jedoch nicht ermittelt werden. Zur Beantwortung dieser Frage könnte eine Untersuchung des freien und des interkalierten  $\text{TFSI}^-$  mittels RAMAN-Spektroskopie einen Beitrag leisten. Dies könnte Aufschluss über Änderungen der Bindungsverhältnisse im Anion liefern.

Die durchgeführten Messungen geben außerdem einen Hinweis darauf, dass die elektronische Leitfähigkeit der Graphitelektrode durch Interkalation von  $\text{TFSI}^-$  sinkt. Allerdings widerspricht dies dem in der Regel beobachteten Trend, dass die elektronische Leitfähigkeit von GICs über der von reinem Graphit liegt. Um diesen Hinweis zu überprüfen, bietet sich die direkte Messung der elektronischen Leitfähigkeit der Elektrode in Abhängigkeit der Menge an interkaliertem  $\text{TFSI}^-$  an.



# Literatur

- [1] K. Friedrich, F. Impery, S. Haeseler, S. Rösner, Neuer Rekord der globalen Temperatur 2015, Klimatologische Einschätzung global und national, (Hrsg.: Deutscher Wetterdienst), **2016**.
- [2] NOAA National Centers for Environmental Information, State of the Climate: Global Analysis for Annual 2015, **January 2016**, <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201513>.
- [3] Core Writing Team, R. K. Pachauri, L. A. Meyer, Climate Change 2014: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Hrsg.: Intergovernmental Panel on Climate Change), Genf, **2014**.
- [4] Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, L.V. Alexander, S.K. Allen, N.L. Bindoff, F.-M. Bréon, J.A. Church, U. Cubasch, Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Hrsg.: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley), Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA: Cambridge University Press, **2013**.
- [5] D. M. Etheridge, L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola, V. I. Morgan, *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 4115–4128.
- [6] E. Dlugokencky, P. Tans, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, NOAA Earth System Research Laboratory, **2016**, [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) (besucht am 01.03.2016).

- [7] International Energy Agency, CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights 2015, Paris: International Energy Agency, 2015.
- [8] MWV, Zusammensetzung des weltweiten Primärenergieverbrauchs nach Energieträger in den Jahren 2010 und 2035, (Hrsg.: Statista - Das Statistik-Portal), 2013, <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/260031/umfrage/zusammensetzung-des-weltweiten-primaeerenergieverbrauchs-nach-energietraeger/> (besucht am 01.03.2016).
- [9] International Institute for Sustainable Development, *ENB* 2015, 12, 1–47.
- [10] *Studie Eignung von Speichertechnologien zum Erhalt der Systemsicherheit, FA 43/12; Abschlussbericht*, 1. Aufl., Cuvillier, Göttingen, 2013, XXIII, 258 S.
- [11] W. Mauch, Mezger, T. Staudacher, T., Anforderungen an elektrische Energiespeicher, Stationärer und mobiler Einsatz, München: Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V., 2009.
- [12] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, Y. Sternberg, *J. Power Sources* 1989, 26, 269–271.
- [13] S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1135–1143.
- [14] S. S. Zhang, *J. Power Sources* 2013, 231, 153–162.
- [15] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2193–2203.
- [16] B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. P. Fellner, S. J. Rodrigues, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, A50–A54.
- [17] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Nat. Chem.* 2012, 4, 579–585.
- [18] T. Zhang, H. Zhou, *Nat. Commun.* 2013, 4, 1817.
- [19] Y. Cao, L. Xiao, M. L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L. V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, *Nano Lett.* 2012, 12, 3783–3787.
- [20] B. L. Ellis, L. F. Nazar, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2012, 16, 168–177.
- [21] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 710–721.
- [22] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 947–958.



- 
- [23] T. Placke, O. Fromm, S. F. Lux, P. Bieker, S. Rothermel, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1755–A1765.
- [24] T. Placke, P. Bieker, S. F. Lux, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 391–407.
- [25] R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker, M. Winter, *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 481–496.
- [26] Sony Corporation, Lithium Ion Rechargeable Batteries, Technical Handbook, Tokyo, **2009**.
- [27] M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, H. Dai, *Nature* **2015**, *520*, 324–328.
- [28] J. A. Read, A. V. Cresce, M. H. Ervin, K. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 617–620.
- [29] F. P. McCullough, A. Levine, R. V. Snelgrove (The Dow Chemical Company), 4865931 (US Patent), **1989**.
- [30] F. P. McCullough, A. Levine, R. V. Snelgrove (The Dow Chemical Company), 4830938 (US Patent), **1989**.
- [31] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.
- [32] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 950–975.
- [33] J. A. Seel, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 892–898.
- [34] A. K. Thapa, G. Park, H. Nakamura, T. Ishihara, N. Moriyama, T. Kawamura, H. Wang, M. Yoshio, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7305–7309.
- [35] N. Gunawardhana, G.-J. Park, N. Dimov, A. K. Thapa, H. Nakamura, H. Wang, T. Ishihara, M. Yoshio, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7886–7890.
- [36] N. Gunawardhana, G.-J. Park, A. K. Thapa, N. Dimov, M. Sasidharan, H. Nakamura, M. Yoshio, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 257–261.
- [37] S. Rothermel, P. Meister, G. Schmuelling, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Nowak, M. Winter, T. Placke, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3412–3423.
- [38] R. T. Carlin, H. C. d. Long, J. Fuller, P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L73–L76.

- [39] F. P. McCullough, 5532083 (US Patent), **1996**.
- [40] F. P. McCullough, 5518836 (US Patent), **1996**.
- [41] R. Santhanam, M. Noel, *J. Power Sources* **1997**, 66, 47–54.
- [42] R. Santhanam, M. Noel, *J. Power Sources* **1998**, 76, 147–152.
- [43] R. Santhanam, M. Noel, *J. Power Sources* **1995**, 56, 101–105.
- [44] T. Ishihara, M. Koga, H. Matsumoto, M. Yoshio, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, A74–A76.
- [45] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1167–1176.
- [46] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6332–6341.
- [47] J. R. Dahn, J. A. Seel, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 899–901.
- [48] Z. P. Rosol, N. J. German, S. M. Gross, *Green Chem.* **2009**, 11, 1453–1457.
- [49] M. Nádherná, J. Reiter, J. Moškon, R. Dominko, *J. Power Sources* **2011**, 196, 7700–7706.
- [50] G. Schmuelling, T. Placke, R. Kloepsch, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *J. Power Sources* **2013**, 239, 563–571.
- [51] T. Placke, G. Schmuelling, R. Kloepsch, P. Meister, O. Fromm, P. Hilbig, H.-W. Meyer, M. Winter, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, 640, 1996–2006.
- [52] J. M. Huesker, M. Winter, T. Placke, *ECS Transactions* **2015**, 69, 9–21.
- [53] T. Placke, O. Fromm, S. Rothermel, G. Schmuelling, P. Meister, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *ECS Transactions* **2013**, 50, 59–68.
- [54] T. Placke, S. Rothermel, O. Fromm, P. Meister, S. F. Lux, J. Huesker, H.-W. Meyer, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A1979–A1991.
- [55] P. Meister, V. Siozios, J. Reiter, S. Klamor, S. Rothermel, O. Fromm, H.-W. Meyer, M. Winter, T. Placke, *Electrochim. Acta* **2014**, 130, 625–633.
- [56] S. Rothermel, P. Meister, O. Fromm, J. Huesker, H. W. Meyer, M. Winter, T. Placke, *ECS Transactions* **2014**, 58, 15–25.
- [57] M. L. Aubrey, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 13594–13602.

- 
- [58] K. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503–11618.
- [59] K. Kondo, M. Sano, A. Hiwara, T. Omi, M. Fujita, A. Kuwae, M. Iida, K. Mogi, H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5040–5044.
- [60] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12985–12990.
- [61] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *225*, 1–17.
- [62] P. G. Bruce, M. T. Hardgrave, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *271*, 27–34.
- [63] N. A. Stolwijk, S. Obeidi, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1645–1653.
- [64] T. Tamura, T. Hachida, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6095–6100.
- [65] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 753–755.
- [66] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18384–18394.
- [67] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19527–19532.
- [68] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. D. Wiemhöfer, H. J. Gores, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3926–3933.
- [69] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379–1394.
- [70] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13121–13129.
- [71] K. Xu, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A920–A926.
- [72] D. Xu, Z.-l. Wang, J.-j. Xu, L.-l. Zhang, L.-m. Wang, X.-b. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11674–11676.
- [73] A. Boisset, J. Jacquemin, M. Anouti, *Electrochim. Acta* **2013**, *102*, 120–126.

- [74] Y. Wang, L. Xing, W. Li, D. Bedrov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 3992–3999.
- [75] M. He, L. Hu, Z. Xue, C. C. Su, P. Redfern, L. A. Curtiss, B. Polzin, A. v. Cresce, K. Xu, Z. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A1725–A1729.
- [76] L. Xue, K. Ueno, S.-Y. Lee, C. A. Angell, *J. Power Sources* **2014**, 262, 123–128.
- [77] T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A483–A488.
- [78] T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A707–A712.
- [79] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
- [80] K. R. Seddon, *Nat Mater* **2003**, 2, 363–365.
- [81] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics, A ready-reference book of chemical and physical data*, 87th ed., CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., **2006**.
- [82] C. Schall, *Z. Elektrotech. Elektrochem.* **1908**, 14, 397–405.
- [83] P. Walden, **1914**, 8, 405–422.
- [84] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716–8719.
- [85] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941–2943.
- [86] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1996, 1091–1092.
- [87] P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. d. Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15, 1217–1219.
- [88] C. E. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.* **2000**, 837–838.
- [89] M. J. Earle, S. P. Katdare, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **2004**, 6, 707–710.
- [90] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Commun.* **2001**, 2244–2245.
- [91] J. Qu, J. J. Truhan, S. Dai, H. Luo, P. J. Blau, *Tribol. Lett.* **2006**, 22, 207–214.
- [92] A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, *Tribol. Lett.* **2010**, 40, 237–246.
- [93] M. Kronberger, V. Pejakovic, C. Gabler, M. Kalin, *Proc. Inst. Mech. Eng. J J.* **2012**, 226, 933–951.

- 
- [94] Z.-B. Zhou, M. Takeda, M. Ue, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 471–476.
- [95] Y. Zhao, T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1639–1643.
- [96] J.-J. Lee, I. T. Bae, D. A. Scherson, B. Miller, K. A. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 562–566.
- [97] Y. S. Fung, W. B. Zhang, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 857–861.
- [98] Y. S. Fung, R. Q. Zhou, *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 891–895.
- [99] N. Koura, K. Etoh, Y. Idemoto, F. Matsumoto, *Chem. Lett.* **2001**, 1320–1321.
- [100] R. T. Carlin, J. Fuller, W. K. Kuhn, M. J. Lysaght, P. C. Trulove, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 1147–1160.
- [101] N. Papageorgiou, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3099–3108.
- [102] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **2001**, 26–27.
- [103] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3603–3611.
- [104] A. Lewandowski, *Solid State Ionics* **2003**, *161*, 243–249.
- [105] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238–2264.
- [106] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [107] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1724–1732.
- [108] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, P. C. Howlett, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1659–1669.
- [109] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- [110] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682.
- [111] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [112] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.

- [113] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, 2., compl. rev. and enl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [114] M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [115] T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1360–1361.
- [116] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752–766.
- [117] *Clean Solvents*, (Hrsg.: M. A. Abraham, L. Moens), American Chemical Society, Washington, DC, **2002**.
- [118] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430–1431.
- [119] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1324–1332.
- [120] J. Pernak, J. Feder-Kubis, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4441–4449.
- [121] I. Nicotera, C. Oliviero, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22814–22819.
- [122] Y. Saito, T. Umecky, J. Niwa, T. Sakai, S. Maeda, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11794–11802.
- [123] T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8761–8772.
- [124] K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8248–8257.
- [125] P. G. Bruce, J. Evans, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 918–922.
- [126] M. Doyle, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3465–3468.
- [127] Y. Ma, M. Doyle, T. F. Fuller, M. M. Doeff, L. C. d. Jonghe, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1859–1868.
- [128] M. Spiro, *Physical Methods of Chemistry Part IIa Electrochemical Methods*, unter Mitarb. von A. Weissburger, B. W. Rossiter, Wiley-Interscience, New York, **1971**.

- 
- [129] P. G. Bruce, M. T. Hardgrave, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **1992**, 53-56, 1087–1094.
- [130] I. I. Olsen, R. Koksang, E. Skou, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 1701–1706.
- [131] J. Liu, C. W. Monroe, *Electrochim. Acta* **2015**, 167, 357–363.
- [132] P. R. Sørensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* **1982**, 27, 1671–1675.
- [133] R. Pollard, T. Comte, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3734–3748.
- [134] B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1718–1721.
- [135] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4603–4610.
- [136] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 405–426.
- [137] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1931**, 38, 2265–2279.
- [138] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, 12, 570–586.
- [139] R. Krishna, J. A. Wesselingh, **1997**, 52, 861–911.
- [140] J. Newman, K. E. Thomas, H. Hafezi, D. R. Wheeler, *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 838–843.
- [141] D. R. Wheeler, J. Newman, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18353–18361.
- [142] C. W. Monroe, D. R. Wheeler, J. Newman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 4460–4467.
- [143] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1893–1901.
- [144] Schafhaeutl, *J. Prakt. Chem.* **1859**, 76, 257–310.
- [145] A. Schleede, M. Wellmann, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 18, 1–28.
- [146] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1938**, 238, 1–50.
- [147] N. Daumas, A. Hérold, *C. R. Acad. Sc. Ser. C* **1969**, 268, 373–375.
- [148] M. Noel, R. Santhanam, *J. Power Sources* **1998**, 72, 53–65.
- [149] J. C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, *ACS Nano* **2013**, 7, 9249–9259.
- [150] R. Nishitani, K. Suda, H. Suematsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1986**, 55, 1601–1612.
- [151] S. Hashimoto, K. Forster, S. C. Moss, *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **1988**, 44, 897–904.
- [152] C. Hartwigsen, W. Witschel, E. Spohr, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 4953–4959.

- [153] S. Cahen, P. Lagrange, J.-F. Marêché, C. Hérold, **2013**, *16*, 385–390.
- [154] H. Matsubara, Y. Yamaguchi, J. Shioya, S. Murakami, **1987**, *18*, 503–507.
- [155] M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 1560–1568.
- [156] Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, Y. Soneda, M. Inagaki, **1995**, *73*, 49–54.
- [157] X. Chuan, D. Chen, X. Zhou, *J. Mater. Sci. Technol.* **2001**, *17*, 371–374.
- [158] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. MacNair, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 225–226.
- [159] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1–186.
- [160] A. Lerf, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10276–10291.
- [161] A. Foelske-Schmitz, P. W. Ruch, R. Kötz, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *182*, 57–62.
- [162] I. A. Udod, *Synth. Met.* **1997**, *88*, 127–131.
- [163] T. Ishihara, Y. Yokoyama, F. Kozono, H. Hayashi, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6956–6959.
- [164] X. Zhang, N. Sukpirom, M. M. Lerner, *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 363–372.
- [165] J. O. Besenhard, *Carbon* **1976**, *14*, 111–115.
- [166] J. O. Besenhard, H. Witty, H.-F. Klein, *Carbon* **1984**, *22*, 97–98.
- [167] W. Rüdorff, E. Schulze, *Z. anorg. allg. Chem.* **1954**, *277*, 156–171.
- [168] D. Alliata, P. Häring, O. Haas, R. Kötz, H. Siegenthaler, *Electrochem. Comm.* **1999**, *1*, 5–9.
- [169] J. M. Thomas, G. R. Millward, R. F. Schlögl, H. P. Boehm, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 671–676.
- [170] J. Gao, M. Yoshio, L. Qi, H. Wang, *J. Power Sources* **2015**, *278*, 452–457.
- [171] J. A. Read, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8438–8446.
- [172] R. J. Nemanich, S. A. Solin, D. Guerard, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 2965–2972.
- [173] S. A. Solin, *Physica* **1980**, *99B*, 443–452.



- 
- [174] M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, M. Asano, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 20–26.
- [175] K. Dokko, Q. Shi, I. C. Stefan, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12549–12554.
- [176] L. J. Hardwick, P. W. Ruch, M. Hahn, W. Scheifele, R. Kötz, P. Novák, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1232–1237.
- [177] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [178] R. J. Nemanich, S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 392–401.
- [179] S. Reich, C. Thomsen, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2271–2288.
- [180] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- [181] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [182] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, T. M. Loehr, *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 341–344.
- [183] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [184] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235–246.
- [185] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *227-230*, 1083–1086.
- [186] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R6585–R6588.
- [187] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190–3196.
- [188] D. M. Basko, S. Piscanec, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 165413.
- [189] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 210–215.

- [190] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 155417.
- [191] J. Liu, Q. Li, Y. Zou, Q. Qian, Y. Jin, G. Li, K. Jiang, S. Fan, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 6170–6175.
- [192] Z. Zafar, Z. H. Ni, X. Wu, Z. X. Shi, H. Y. Nan, J. Bai, L. T. Sun, *Carbon* **2013**, *61*, 57–62.
- [193] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, J. Hone, *PNAS* **2009**, *106*, 7304–7308.
- [194] C. Metzger, S. Rémi, M. Liu, S. V. Kusminskiy, A. H. Castro Neto, A. K. Swan, B. B. Goldberg, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 6–10.
- [195] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 205433.
- [196] D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1528–1533.
- [197] C. Sole, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, *Faraday Discuss.* **2014**, *172*, 223–237.
- [198] S. A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds I*, unter Mitarb. von H. Zabel, S. A. Solin, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [199] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 587–599.
- [200] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *577*, 339–348.
- [201] M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Muller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A754–A759.
- [202] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A292–A300.
- [203] J. R. Macdonald, W. B. Johnson in *Impedance Spectroscopy*, (Hrsg.: E. Barsoukov, J. R. Macdonald), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2005**, S. 1–26.
- [204] J. R. Macdonald, *Ann. Biomed. Eng.* **1992**, *20*, 289–305.
- [205] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti, J. R. Macdonald in *Impedance Spectroscopy*, (Hrsg.: E. Barsoukov, J. R. Macdonald), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2005**, S. 27–128.

- 
- [206] J. R. Macdonald, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 4–17.
- [207] R. d. Levie, *Electrochim. Acta* **1965**, *10*, 113–130.
- [208] R. J. Macdonald, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1971**, *32*, 317–328.
- [209] J. F. McCann, S. P. S. Badwal, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 551–559.
- [210] G. J. Brug, van den Eeden, A. L. G., M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 275–295.
- [211] A. Lasia in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bd. 32, (Hrsg.: B. E. Conway, J. O. Bockris, R. E. White), 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**, S. 143–248.
- [212] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [213] N. Bonanos, B. C. H. Steele, E. P. Butler in *Impedance Spectroscopy*, (Hrsg.: E. Barsoukov, J. R. Macdonald), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2005**, S. 205–537.
- [214] Z. Figaszewski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *139*, 309–315.
- [215] P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, J. Pagetti, *J. Membr. Sci.* **2000**, *168*, 87–100.
- [216] J. Stojadinovic, D. Wiedenmann, M. Gorbar, F. L. Mantia, L. Suarez, V. Zakaznova-Herzog, U. F. Vogt, B. Grobety, A. Zuttel, *ECS Electrochem. Lett.* **2012**, *1*, F25–F28.
- [217] J. Stojadinović, S. Weiss, F. La Mantia, *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 153–158.
- [218] G. Hsieh, S. J. Ford, T. O. Mason, L. R. Pederson, *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 191–201.
- [219] G. Hsieh, T. O. Mason, L. R. Pederson, *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 203–212.
- [220] G. Hsieh, T. O. Mason, E. J. Garboczi, L. R. Pederson, *Solid State Ionics* **1997**, *96*, 153–172.
- [221] J. Winkler, P. V. Hendriksen, N. Bonanos, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1184–1192.
- [222] S. Fletcher, *Electrochem. Comm.* **2001**, *3*, 692–696.

- [223] M. Dollé, F. Orsini, A. S. Gozdz, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A851–A857.
- [224] S. B. Adler, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E166–E172.
- [225] M. Cimenti, V. I. Birss, J. M. Hill, *Fuel Cells* **2007**, *7*, 377–391.
- [226] H.-M. Cho, Y. J. Park, J.-W. Yeon, H.-C. Shin, *Electron. Mater. Lett.* **2009**, *5*, 169–178.
- [227] A. Sadkowsky, J.-P. Diard, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1907–1911.
- [228] A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, *Electrochim. Acta* **2011**, 8034–8039.
- [229] M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A128–A136.
- [230] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann, F. La Mantia, *Electrochem. Comm.* **2012**, *22*, 120–123.
- [231] S. Klink, D. Höche, F. La Mantia, W. Schuhmann, *J. Power Sources* **2013**, *240*, 273–280.
- [232] Y. Hoshi, Y. Narita, K. Honda, T. Ohtaki, I. Shitanda, M. Itagaki, *J. Power Sources* **2015**, *288*, 168–175.
- [233] G. Hsieh, S. J. Ford, T. O. Mason, L. R. Pederson, *Solid State Ionics* **1997**, *100*, 297–311.
- [234] V. Lvovich, M. Smiechowski in 216th ECS Meeting, Vienna, Austria, 4.–9. Okt. 2009, ECS, **2010**, S. 1–25.
- [235] J. Stojadinović, M. Fan, A. Battistel, F. La Mantia, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1031–1035.
- [236] M. Fan, J. Stojadinović, A. Battistel, F. La Mantia, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 970–975.
- [237] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, **2001**.
- [238] S. Barnartt, *J. Electrochem. Soc.* **1952**, *99*, 549–553.
- [239] M. D. Levi, V. Dargel, Y. Shilina, D. Aurbach, I. C. Halalay, *Electrochim. Acta* **2014**, *149*, 126–135.
- [240] A. Battistel, M. Fan, J. Stojadinović, F. La Mantia, *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 133–138.
- [241] M. Cimenti, A. C. Co, V. I. Birss, J. M. Hill, *Fuel Cells* **2007**, *7*, 364–376.

- 
- [242] T. S. Ong, H. Yang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A89–A92.
- [243] T. Jansch, J. Wallauer, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 4620–4626.
- [244] J. Wallauer, M. Druschler, B. Huber, B. Roling, *Z. Naturforsch. B* **2013**, 68, 1143–1153.
- [245] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7486–7495.
- [246] T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Electrochem. Comm.* **2011**, 13, 284–286.
- [247] M. Gnahn, T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6212–6217.
- [248] M. Balabajew, B. Roling, *Electrochim. Acta* **2015**, 176, 907–918.
- [249] S. Fletcher, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 1823–1826.
- [250] M. Balabajew, T. Kranz, B. Roling, *ChemElectroChem* **2015**, 2, 1991–2000.
- [251] R.-S. Kühnel, M. Lübke, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources* **2012**, 214, 178–184.
- [252] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 11323–11331.
- [253] B. A. Boukamp, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1885–1894.
- [254] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, *Electrochim. Acta* **2014**, 131, 20–27.
- [255] J. Macdonald, D. R. Franceschetti, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 307, 1–11.
- [256] P. Porion, Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, M. Anouti, *Electrochim. Acta* **2013**, 114, 95–104.
- [257] L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciński, W. Wieczorek, M. Armand, **2011**, 196, 8696–8700.
- [258] A. Hofmann, M. Migeot, E. Thißen, M. Schulz, R. Heinzmann, S. Indris, T. Bergfeldt, B. Lei, C. Ziebert, T. Hanemann, **2015**, 8, 1892–1900.
- [259] B. Roling, C. Martiny, S. Brückner, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 214203.
- [260] D. R. Wheeler, J. Newman, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18362–18367.
- [261] C. W. Monroe, J. Newman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 5361–5367.

- [262] M. Gouverneur, J. Kopp, L. van Wüllen, M. Schönhoff, **2015**, *17*, 30680–30686.
- [263] A. K. Sethurajan, S. A. Krachkovskiy, I. C. Halalay, G. R. Goward, B. Protas, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 12238–12248.
- [264] M. Agostini, U. Ulissi, D. Di Lecce, Y. Ahiara, S. Ito, J. Hassoun, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 632–637.
- [265] M. Agostini, L. G. Rizzi, G. Cesareo, V. Russo, J. Hassoun, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500085.
- [266] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. M. Ferreira, C. Vilani, M. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio, *Carbon* **2010**, *48*, 1592–1597.
- [267] U. Mogera, R. Dhanya, R. Pujar, C. Narayana, G. U. Kulkarni, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4437–4443.
- [268] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann, **2008**, *366*, 231–236.
- [269] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, I. Uchida, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 333–337.
- [270] N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, S. G. Ionov, V. V. Avdeev, *Russ Chem Bull* **2005**, *54*, 1749–1767.
- [271] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2006**, *30*, 139–326.
- [272] J. C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, *Phys. Status Solidi B* **2014**, *251*, 2337–2355.

# Anhang

Im Anhang befinden sich alle wissenschaftlichen Publikation in der Reihenfolge ihres Erscheinens. Außerdem sind die Lizenzvereinbarungen mit den Verlagen zum Nachdruck der Publikationen beigefügt.

**ELSEVIER LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS**

May 20, 2016

This is a License Agreement between Marco Balabajew ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

**All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.**

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Marco Balabajew
Customer address	
License number	3872930541757
License date	May 20, 2016
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Electrochimica Acta
Licensed content title	Minimizing Artifacts in Three-electrode Double Layer Capacitance Measurements Caused by Stray Capacitances
Licensed content author	M. Balabajew, B. Roling
Licensed content date	10 September 2015
Licensed content volume number	176
Licensed content issue number	n/a
Number of pages	12
Start Page	907
End Page	918
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	German and English
Title of your thesis/dissertation	Dual-Ionen-Zellen basierend auf der Interkalation von Bis(trifluoromethansulfonyl)imid in Graphit: Untersuchungen zu Ionentransportprozessen im Elektrolyten und zum Interkalationsmechanismus
Expected completion date	Sep 2016



---

Estimated size (number of pages)	165
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0.00 EUR
VAT/Local Sales Tax	0.00 EUR / 0.00 GBP
Total	0.00 EUR



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)

# Minimizing Artifacts in Three-electrode Double Layer Capacitance Measurements Caused by Stray Capacitances



M. Balabajew\*, B. Roling

Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, D-35032 Marburg, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 7 May 2015

Received in revised form 13 July 2015

Accepted 13 July 2015

Available online 18 July 2015

### Keywords:

Electrochemical impedance

Stray capacitance

Equivalent circuit

Artifact

Double layer formation

## ABSTRACT

We analyze the influence of stray capacitances on three-electrode electrochemical impedance measurements with ion-blocking electrodes. This setup is widely used for double layer capacitance measurements. The analysis is based on a three-terminal equivalent network and reveals that stray capacitances lead to different types of capacitive and inductive artifacts. We show that the type of artifact depends strongly on (i) the positioning of the reference electrode between the working and the counter electrode and (ii) on ratio of the double layer capacitance of the working electrode to the stray capacitances. We compare the theoretical results to experimental results obtained for the double layer capacitance of the working electrode in three electrochemical cells with different areas and positions of the electrodes. On the basis of this work, we give advice on how to minimize and/or correct three-electrode artifacts in double layer capacitance measurements.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a powerful and widely used technique for the investigation of electrochemical cells, such as batteries, supercapacitors, fuel cells, and dye-sensitized solar cells [1–4]. Electrochemical impedance spectra yield information about different types of processes taking place in the cells, such as bulk ion/electron transport, double layer formation, charge transfer processes, and diffusion processes. Measurements in a two-electrode setup are a fast and easy way to study these processes. However, in general, it is difficult to distinguish between the impedance contributions of both electrodes. A solution to this problem is the utilization of a three-electrode setup. Under ideal conditions, this setup allows for measuring exclusively the impedance of the working electrode (WE). In practice, however, there are several sources of error, which can lead to severe artifacts in three-electrode impedance spectra. One possible origin of artifacts is the so called voltage divider effect [5]. If the impedance of the reference electrode (RE) is *not* negligible compared to the input impedance of the impedance analyzer, artifacts caused by a potential drop over the RE are observed. Since the impedance of the RE is a complex quantity, the measured modulus of the impedance as well as the phase angle can be incorrect [5]. Another problem arises from the requirement that

the RE should probe an equipotential line in the cell. Since the position of equipotential lines is frequency-dependent, artifacts can originate from a non-ideal positioning of the RE with respect to equipotential lines [6–8].

Even if these kinds of artifacts are prevented by ideal RE positioning and a very high analyzer input impedance, stray capacitances between the three electrodes are a potential source of artifacts. Since stray capacitances can only be minimized, but cannot be eliminated completely, it is important to understand their influence on three-electrode impedance measurements. Fletcher showed that these stray capacitances may lead to artifacts over the entire frequency range [9]. He described the three-electrode setup by means of a *three-terminal equivalent network* with purely resistive electrodes. Since the existence of stray capacitances leads to current flow between all three electrodes, there is no straightforward way to analyze the impact of the stray capacitances on the impedance spectra in the framework of conventional two-electrode equivalent circuits. Sadkowsky et al. extended this model by introducing a complex impedance of the WE [10]. This complex impedance was described by an electrolyte resistance in series to a parallel combination of a charge transfer resistance and a double layer capacitance. The RE and the counter electrode (CE), however, were still purely resistive [10].

In this paper, we analyze a three-terminal equivalent network with all three electrodes exhibiting a complex impedance, which is described by a serial combination of an electrolyte resistance and a double layer capacitance. Thus, all three electrodes are considered as ion-blocking. This type of equivalent network is particularly

\* Corresponding author.

E-mail address: [marco.balabajew@chemie.uni-marburg.de](mailto:marco.balabajew@chemie.uni-marburg.de) (M. Balabajew).

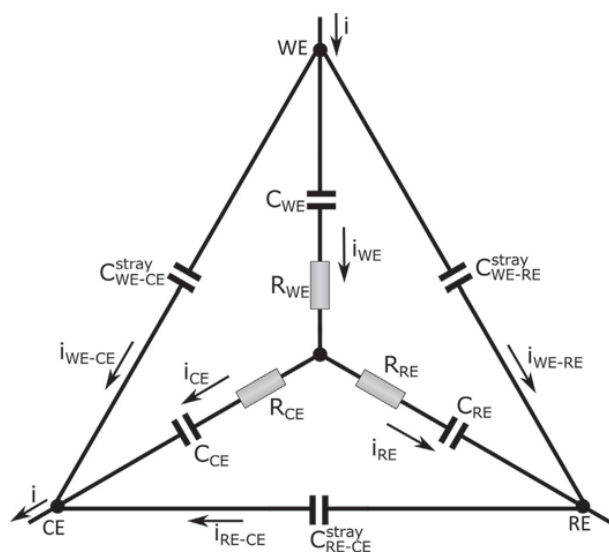
relevant for three-electrode impedance studies of the double layer formation at the WE. For the characterization of double layer formation, it is not only important to determine precise values for the potential-dependent double layer capacitance, but also for the electrolyte resistance. When both quantities are known, it can be checked whether the double layer formation time  $\tau$  is determined by the bulk electrolyte resistance or rather by resistances at the WE/electrolyte interface [11].

Using this three-terminal equivalent network, we analyze the influence of two parameters on the three-electrode impedance spectra, namely (i) positioning of the RE and (ii) ratio of WE double layer capacitance to stray capacitances. These parameters vary considerably between different investigations published in the literature, since different cell designs were used. [11–15] Several groups used miniaturized cells, since only small amounts of new electrolytes had been synthesized or since purchasable ionic liquids were expensive. [12,14–16] We compare the results obtained in the framework of the equivalent network to experimental double layer capacitance measurements using three different electrochemical cells: (i) Cell with a favorable positioning of the RE, but with an unfavorable ratio of the double layer capacitance to the stray capacitances; (ii) Cell with an unfavorable positioning of the RE, but a favorable ratio of the double layer capacitance to the stray capacitances; and (iii) Cell with both a favorable positioning of the RE and a favorable ratio of the double layer capacitance to the stray capacitances. On basis of these results we give qualitative and quantitative recommendations on how to minimize and/or correct three-electrode artifacts in double layer capacitance measurements, so that precise values for both double layer capacitance and electrolyte resistance can be obtained.

## 2. Experimental

### 2.1. Three-terminal equivalent network

For describing the impedance response in a three-electrode measurement we use a three-terminal equivalent network as first introduced by Fletcher [9]. This network is shown in Fig. 1. Each



**Fig. 1.** Three-terminal equivalent network representing a three-electrode electrochemical cell with blocking electrodes and stray capacitances. Each electrode is represented by a resistor and a capacitor connected in series.

electrode is described by a serial combination of a capacitor and a resistor. The capacitor stands for the double layer capacitance of the respective electrode/electrolyte interface. The resistors of the WE and the CE describe the electrolyte resistance between the respective electrode and the RE. The resistor of the RE can be considered as a spreading resistance due to the usually small dimensions of the RE as compared to the WE and CE [17].

Using this equivalent network, we calculate a transfer function  $Z_{3E}$ , which is defined as the ratio of the potential drop between WE and RE to the current flow between WE and CE. Thus,  $Z_{3E}$  as a function of complex angular frequency  $p = j\omega$  can be written as:

$$Z_{3E}(p) = \frac{i_{WE}Z_{WE} + i_{RE}Z_{RE}}{i} = \frac{i_{WE}\left(R_{WE} + \frac{1}{pC_{WE}}\right) + i_{RE}\left(R_{CE} + \frac{1}{pC_{RE}}\right)}{i} \quad (1)$$

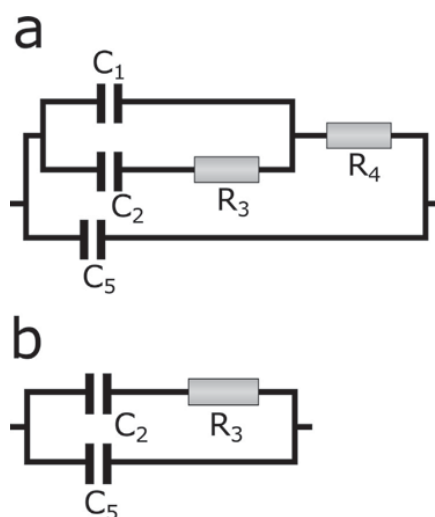
In order to calculate values for this transfer function, one has to solve the equivalent network for its currents and potentials, which can be done by using Kirchhoff's rules. This results in a system of equations that can be solved for the currents  $i_{WE}$ ,  $i_{RE}$  and  $i$ . Inserting the results for these currents into Eq. (1) leads to an equation of the general form:

$$Z_{3E}(p) = \frac{1 + a'_1p + a'_2p^2}{b'_1p + b'_2p^2 + b'_3p^3} \quad (2)$$

Thus, the transfer function  $Z_{3E}$  is of third order in  $p$ , while Sadkowski's simpler network (see Fig. S1 in the supporting information) was characterized by a transfer function of second order in  $p$  [10]. In addition, the expressions for the coefficients  $a'_1$ ,  $a'_2$ ,  $b'_1$ ,  $b'_2$ , and  $b'_3$  are bulkier (see Equations S2a–e) compared to the coefficients  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$  and  $b_2$  obtained by Sadkowski.

### 2.2. Transformation to a two-electrode equivalent circuit

For a better understanding of three-electrode artifacts, it is helpful to find a two-electrode equivalent circuit, which exhibits an impedance  $Z_{2E}(p)$  identical to the transfer function  $Z_{3E}(p)$ . The



**Fig. 2.** Two-electrode equivalent circuit with an impedance  $Z_{2E}(p)$  identical to the transfer function of the three-terminal equivalent network  $Z_{3E}(p)$ . (a) shows the general circuit and (b) shows a simplified circuit that is applicable under certain conditions, see text.

simplest equivalent circuit we could find is shown in Fig. 2a. Compared to the two-electrode circuit for purely resistive electrodes given in [10], there is only one additional capacitor  $C_2$ . The impedance  $Z_{2E}$  of our equivalent circuit is given by:

$$Z_{2E}(p) = \frac{1 + (C_2 R_3 + C_1 R_4 + C_2 R_4)p + (C_1 C_2 R_3 R_4)p^2}{(C_1 + C_2 + C_5)p + (C_1 C_2 R_3 + C_2 C_5 R_3 + C_1 C_5 R_4 + C_2 C_5 R_4)p^2 + (C_1 C_2 C_5 R_3 R_4)p^3} \quad (3)$$

Using this equation and the results obtained for the coefficients of Eq. (2) (see Equations S1a–e), it is possible to calculate the values of the circuit elements of the two-electrode equivalent circuit using the resistance and capacitance values of the three-terminal equivalent network. However, this results in bulky expressions for most of the elements (see Equations S3a–c), except for the two given in Equations 4a–b.

$$R_4 = \frac{C_{RE-CE}^{stray}{}^2 (R_{CE} R_{RE} + R_{WE} (R_{CE} + R_{RE}))}{C_{WE-CE}^{stray} (C_{RE-CE}^{stray} R_{CE} - C_{WE-CE}^{stray} R_{WE}) + C_{RE-CE}^{stray} (C_{WE-RE}^{stray} R_{RE} - C_{RE-CE}^{stray} (R_{CE} + R_{RE}))} \quad (4a)$$

$$C_5 = C_{WE-CE}^{stray} + C_{WE-RE}^{stray} + \frac{C_{WE-CE}^{stray} C_{WE-RE}^{stray}}{C_{RE-CE}^{stray}} \quad (4b)$$

The capacitor that is in parallel to all the other circuit elements ( $C_5$ ) depends exclusively on the stray capacitances.  $R_4$  depends on all electrolyte resistances and stray capacitances, but is independent of the double layer capacitances. The other elements of the two-electrode equivalent circuit depend on all three-terminal equivalent network elements, see Eqs. S3a–c. It is important to note that the elements of the two-electrode equivalent circuit do not have a direct physical meaning. The values of the resistances and capacitances in Eq. (3), except for  $C_5$ , can even become negative. For vanishing stray capacitances, the two-electrode equivalent circuit reduces to a simpler form:  $C_1$  and  $C_5$  become zero,  $C_2$  becomes identical to  $C_{WE}$ , and  $R_3$  and  $R_4$  can be summed up to a single resistance, which is identical to  $R_{WE}$ . Thus, as expected, the equivalent circuit impedance  $Z_{2E}$  becomes identical to the impedance of the working electrode  $Z_{WE}$ .

### 2.3. Experimental verification of three-terminal equivalent network transfer function

In order to verify the results obtained for the three-terminal equivalent network transfer function, we built experimental equivalent networks as shown in Fig. 1 using ideal resistors and capacitors with different resistance/capacitance values. The capacitance values  $C_{WE}$  and  $C_{CE}$  were chosen as 4.7  $\mu$ F, which is

a typical value for a double layer capacitance of an electrode with an area in the range of  $\text{cm}^2$ . The capacitance  $C_{RE}$  was chosen as 47 nF, motivated by the usually small area and thus small double layer capacitance of the RE. All stray capacitances  $C_{WE-CE}^{stray}$ ,

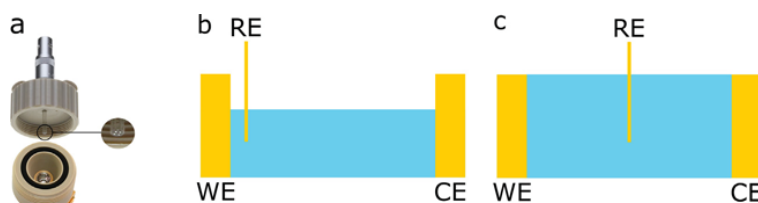
$C_{WE-RE}^{stray}$  and  $C_{RE-CE}^{stray}$  were chosen as 270 pF. The stray capacitance is often governed by the length of the cables connecting the electrodes with the input channels of the potentiostat, when passive shielding of the cables is used. 270 pF is a typical value for cables with lengths in the range of meters. The resistance values  $R_{WE}$ ,  $R_{CE}$  and  $R_{RE}$  were varied between 0  $\Omega$  and 20 k $\Omega$ . The accuracy

of the resistance and capacitance values was about 1% and 20%, respectively.

Impedance measurements on the equivalent networks were performed in three-electrode setup over a frequency range from 100 kHz to 100 mHz using a Zahner Zennium electrochemical workstation.

### 2.4. Double layer capacitance measurements using three different electrochemical cells

The first electrochemical cell (EC1) was the commercial cell TSC 70 closed (rhd instruments), which is shown in Fig. 3a. The cell consists of (i) a platinum crucible acting as container for the liquid electrolyte and as CE and (ii) of four glass-sealed platinum wires ( $\varnothing = 250 \mu\text{m}$ ), two of which were chosen as WE and as RE, respectively. Two-electrode and three-electrode impedance measurements were performed on a solution of lithium bis(trifluoromethane)sulfonylimide (LiTFSI, Sigma-Aldrich, purity: 99.95%) in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethane)sulfonylimide (Pyr<sub>1,4</sub>TFSI) with a molar ratio LiTFSI:Pyr<sub>1,4</sub>TFSI of 1:4.5. The ionic liquid (IL) was synthesized and purified by Passerini et al. by means of a method described in [18,19] and was dried at a pressure of  $10^{-6}$  mbar at elevated temperatures of 50–80 °C. The water content of the IL was less than 15 ppm as measured by Karl-Fischer titration (Mettler-Toledo, C20Coulometric Karl-Fischer-Titrator). The temperature was varied between 10 °C and 50 °C. The cell was connected to an Alpha high-performance impedance analyzer combined with a POTGAL 10 V/15A electrochemical



**Fig. 3.** (a) Picture of the cell EC1 (provided by rhd instruments). The sample container is composed of platinum and acts as CE. In the lid, there are four platinum wires soldered in glass. Two of the platinum wires were used as WE and RE, respectively. (b) Schematic illustration of the cell EC2. The WE and the CE are Au-coated Ni electrodes, while the RE is a Au-coated stainless steel electrode. (c) Schematic illustration of the cell EC3. The WE is made of gold coated onto mica, the CE is a gold-coated stainless steel electrode, and the RE is a gold wire.

**Table 1**

Resistance values of the resistors used for building the experimental three-terminal networks, and values obtained by fitting the impedance spectra of the networks with the conventional equivalent circuits shown in Fig. 7. For all networks, the double layer capacitances of the WE and CE ( $C_{WE}$  and  $C_{CE}$ ) were chosen as 4.7  $\mu\text{F}$ , the double layer capacitance of the RE ( $C_{RE}$ ) was chosen as 47 nF and all three stray capacitances ( $C_{WE-CE}^{\text{stray}} = C_{WE-RE}^{\text{stray}}$  and  $C_{RE-CE}^{\text{stray}}$ ) were 270 pF.

Identifier	$R_{WE} / \Omega$	$R_{CE} / \Omega$	$R_{RE} / \Omega$	$R_{Fit} / \Omega$	$C_{Fit} / \mu\text{F}$
Net1	51	20000	0	23	4.71
Net2	51	20000	510	153	4.77
Net3	51	20000	20000	153	4.80
Net4	20000	51	0	19795	4.62
Net5	20000	51	510	19861	4.61
Net6	20000	51	20000	20076	4.63
Net7	10000	10000	0	9826	4.76
Net8	10000	10000	510	9823	4.75
Net9	10000	10000	20000	9825	4.76

interface (both Novocontrol Technologies, input impedance of the impedance analyzer:  $>10^{12} \Omega \mid 10 \text{ pF}$ ) by using BNC cables of different lengths between 60 cm and 1030 cm. Due to the high input impedance of the instrument, the voltage divider effect was negligible.

The second electrochemical cell (EC2) was a home-made three-electrode cell, which is sketched in Fig. 3b (3D model see Fig. S2). Planar Au-coated Ni electrodes were used as WE and CE, while a thin Au-coated stainless steel sheet acted as RE. The RE was placed very close to the WE. The electrolyte was an aqueous solution of potassium chloride (HI 70031 by HANNA instruments).

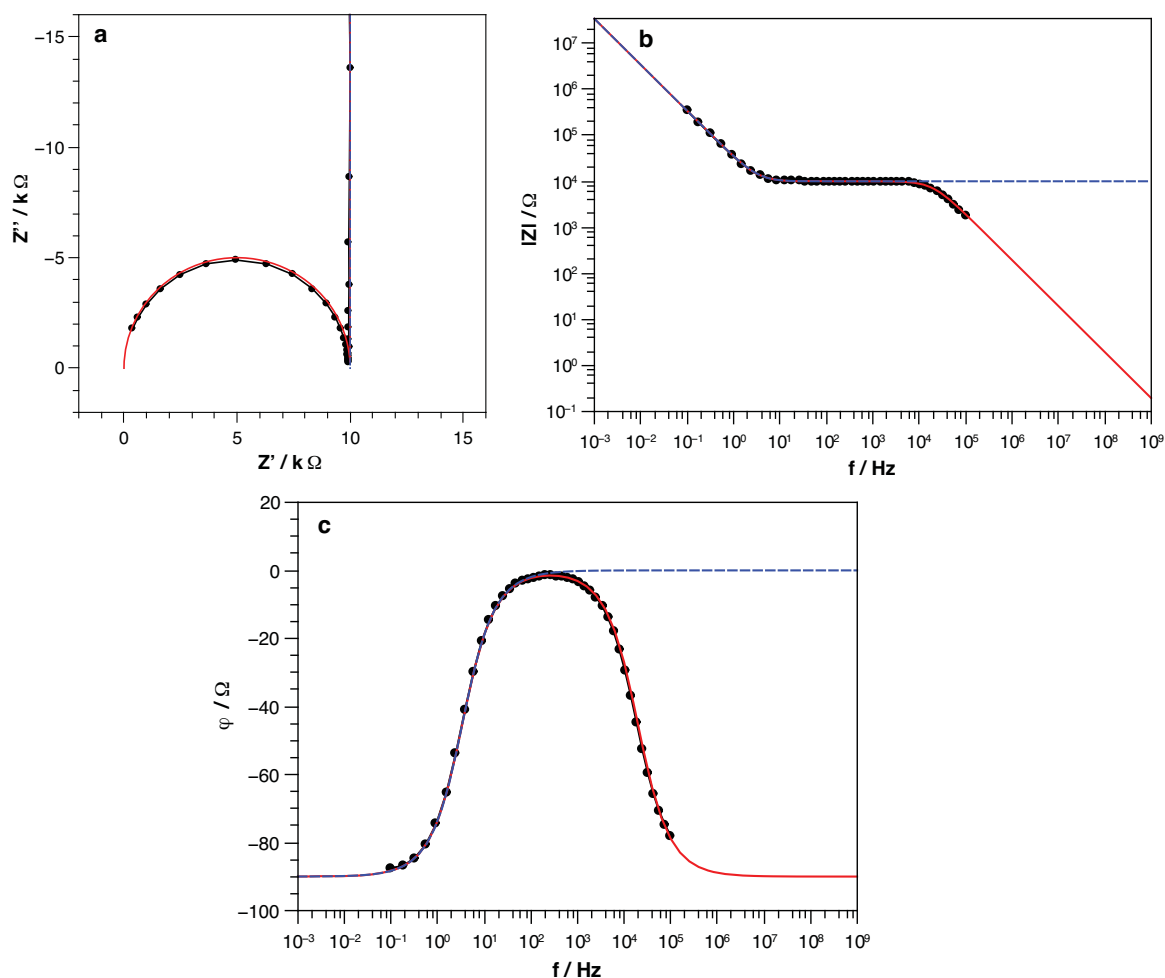
The third electrochemical cell (EC3) was also a commercially available cell (TSC surface by rhd instruments). In this cell, Au-coated mica and Au-coated stainless steel acted as WE and CE, respectively. The area of both electrodes was virtually identical (about  $0.28 \text{ cm}^2$ ). As RE, a Au wire ( $\phi = 315 \mu\text{m}$ ) was used, which was placed in the middle between the WE and the RE (Fig. 3c). The ionic liquid Pyr<sub>1,4</sub>TFSI was chosen as electrolyte.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Validation of the model

##### 3.1.1. Experimental three-terminal equivalent networks

Table 1 shows the combinations of resistors and capacitors that were chosen for building up the experimental three-terminal equivalent networks. By changing the ratio  $R_{WE}/R_{CE}$ , three different



**Fig. 4.** Measured (black symbols) and simulated (red solid line) impedance spectra of the three-terminal equivalent network Net9 (values of parameters see Table 1) in comparison to the impedance spectrum of the WE of Net9 (blue dashed line). (a) Nyquist plot. (b) Bode plot of the modulus of the impedance. (c) Bode plot of the phase angle. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

positions of the RE were simulated: (i)  $R_{WE} \ll R_{CE}$ : RE close to the WE (Net1, Net2, Net3); (ii)  $R_{WE} \gg R_{CE}$ : RE close to CE (Net4, Net5, Net6); (iii)  $R_{WE} = R_{CE}$ : RE in the middle between WE and CE (Net7, Net8, Net9).

Figs. 4–6 show exemplary impedance spectra of the networks Net9, Net1, and Net3, respectively. The black symbols represent the measured impedance spectra of the three-terminal equivalent networks, the red solid lines are the spectra obtained from Eq. (2) (simulated impedance spectra) and the blue dashed lines represent the impedance of the working electrode. The agreement between the measured and the simulated impedance spectra is very good. In the Bode plots (Figs. 4–6b and 4–6c), no significant differences are visible. The very small differences in some Nyquist plots (Figs. 5a and 6a) can be explained by uncertainties of resistance and capacitance values for the used resistors and capacitors.

### 3.1.2. Transformation to two-electrode equivalent circuit

Table 2 shows the calculated values for the circuit elements of the two-electrode equivalent circuit. It is obvious that  $C_5$  has the same value for all investigated circuits. This is due to the fact that  $C_5$  depends exclusively on the stray capacitances (see Eq. (4b)), which are identical in all networks.

In most cases, either the capacitance  $C_1$  or the capacitance  $C_2$  is virtually identical to the double layer capacitance of the WE,  $C_{WE}$ .

Furthermore, either  $R_3$  or  $R_4$  is very close to the electrolyte resistance of the WE,  $R_{WE}$ . Remarkably, it is hard to predict which resistor and which capacitor represents the properties of the WE. The respective other resistor and the respective other capacitor contribute to the artifacts.

### 3.1.3. Types of artifacts and usage of typical conventional equivalent circuits

In all measured impedance spectra, 3-electrode artifacts are observable within the accessible frequency range, i.e. there are differences between the measured impedance spectra and the impedance of the working electrode (see Figs. 4–6, black symbols and blue dashed lines). In many cases, the artifacts manifest as a single high-frequency semicircle, which starts at the origin of the complex impedance plane (see Fig. 4a). Since such an artificial semicircle may be easily confused with a semicircle originating from the bulk properties of the electrolyte, we call this artifact semicircle a “pseudo-bulk semicircle”. In a conventional approach, an equivalent circuit shown in Fig. 7a is typically used for fitting an impedance spectrum with such an artifact. The circuit consists of a parallel  $R_{Fit}C_{pseudo-bulk}$  element for fitting the pseudo-bulk semicircle connected in series to a capacitor  $C_{Fit}$  for fitting the double layer capacitance. In many cases, the pseudo-bulk semicircle can directly be identified as an artifact, since the capacitance

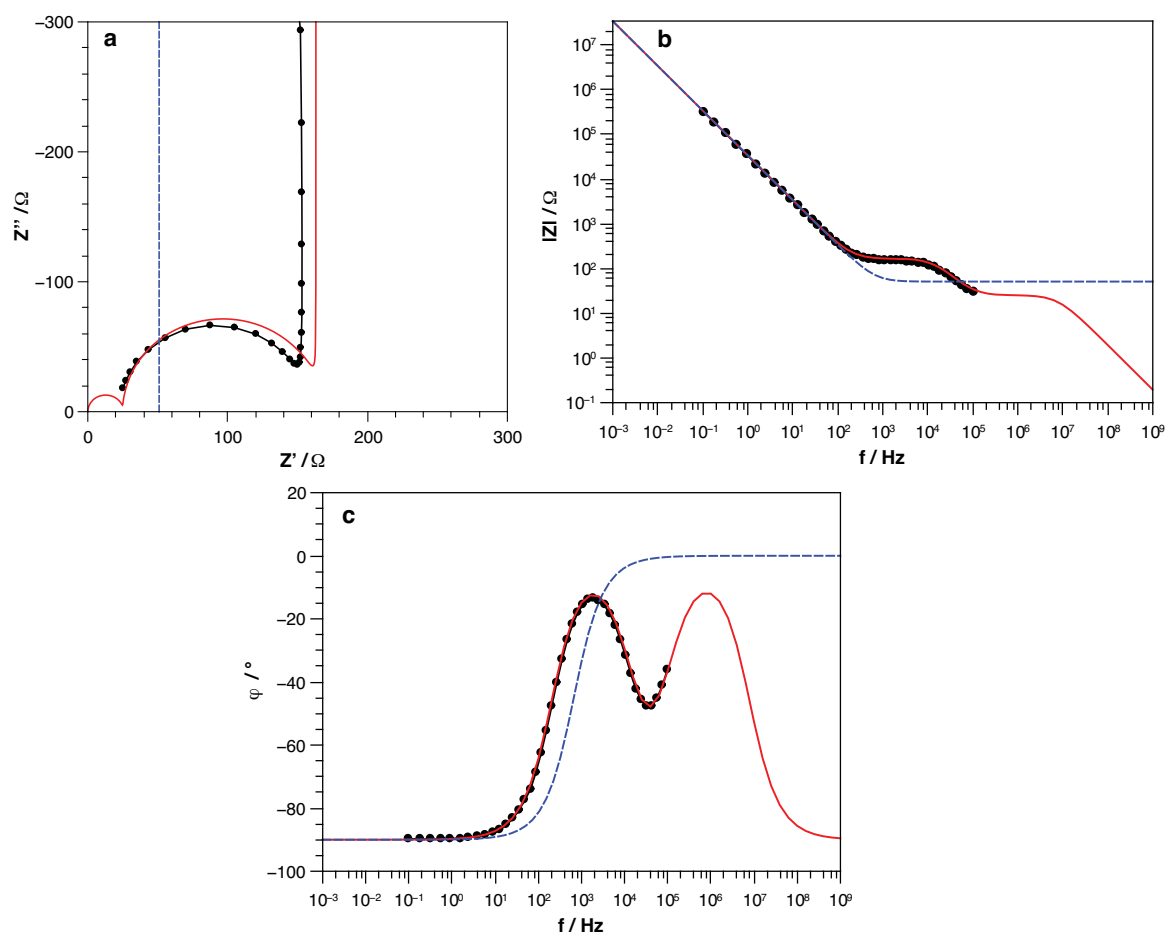
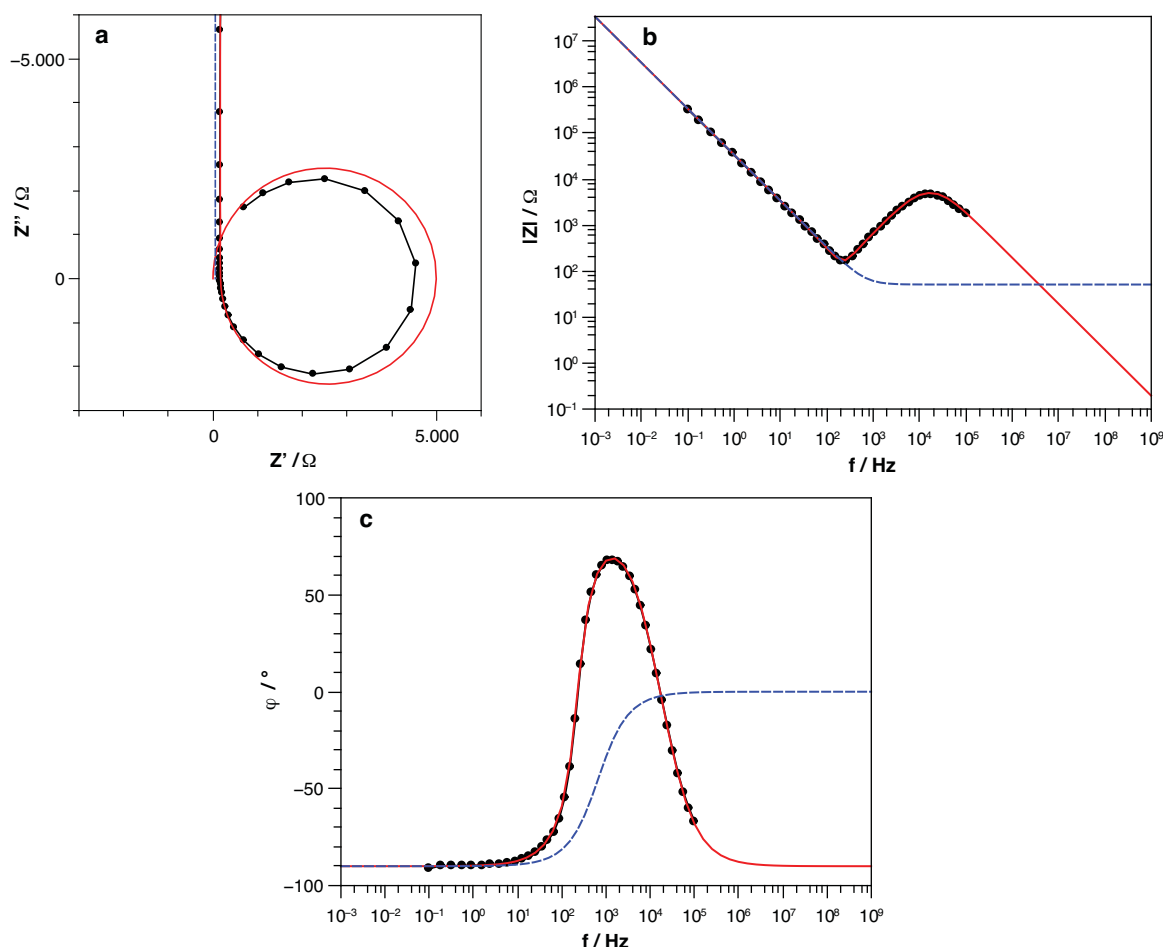


Fig. 5. Measured (black symbols) and simulated (red solid line) impedance spectra of the three-terminal equivalent network Net1 (values of parameters see Table 1) in comparison to the impedance spectrum of the WE of Net1 (blue dashed line). (a) Nyquist plot. (b) Bode plot of the modulus of the impedance. (c) Bode plot of the phase angle. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 6.** Measured (black symbols) and simulated (red solid line) impedance spectra of the three-terminal equivalent network Net3 (values of parameters see Table 1) in comparison to the impedance spectrum of the WE of Net3 (blue dashed line). (a) Nyquist plot. (b) Bode plot of the modulus of the impedance. (c) Bode plot of the phase angle. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 2**

Capacitance and resistance values of the two-electrode equivalent circuit (Fig. 2), which were obtained from the three-terminal equivalent networks Net1–Net9 (Fig. 1) by using Eqs. (4)(a), (b) and (S3a–c).

Identifier	$C_1 / \text{F}$	$C_2 / \text{F}$	$R_3 / \Omega$	$R_4 / \Omega$	$C_5 / \text{pF}$
Net1	$7.622 \times 10^{-8}$	$4.62 \times 10^{-6}$	142	26	810
Net2	$-1.00 \times 10^{-7}$	$4.80 \times 10^{-6}$	–107	275	810
Net3	$-4.34 \times 10^{-9}$	$4.70 \times 10^{-6}$	–4856	5029	810
Net4	$-2.66 \times 10^{-10}$	$4.70 \times 10^{-6}$	19937	–51	810
Net5	$-2.46 \times 10^{-10}$	$4.70 \times 10^{-6}$	20481	–596	810
Net6	$-4.83 \times 10^{-8}$	$4.75 \times 10^{-6}$	–110	20000	810
Net7	$4.70 \times 10^{-6}$	0	$\infty$	10000	810
Net8	$4.70 \times 10^{-6}$	0	$\infty$	10000	810
Net9	$4.70 \times 10^{-6}$	0	$\infty$	10000	810

$C_{\text{pseudo-bulk}}$  is much higher than a typical bulk capacitance of an electrolyte. In subsection 3.2.1, we will introduce an alternative method for clearly differentiating between real bulk semicircles and pseudo-bulk semicircles.

The second type of artifact are two consecutive semicircles, see Fig. 5, a high-frequency semicircle and an intermediate-frequency semicircle. This type of artifact can easily lead to misinterpretations, in particular since the high-frequency semicircle is

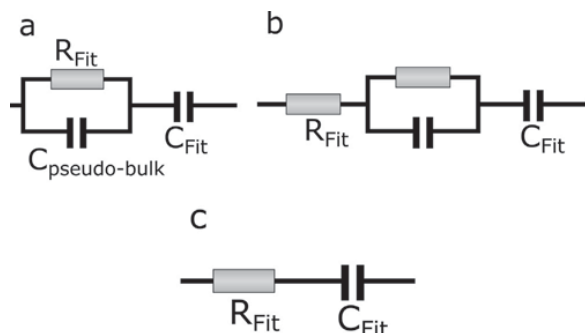
usually outside the typical frequency window of an impedance measurement (as seen in Fig. 5). In this case, the low-frequency limit of the high-frequency semicircle may be misinterpreted as the electrolyte resistance. A conventional equivalent circuit for fitting such impedance spectra is shown in Fig. 7b. Since the high-frequency semicircle is outside the experimental accessible frequency window, it is described by its low-frequency limit, that is a serial resistor  $R_{\text{Fit}}$ .

The third type of artifacts manifests as inductive loop, see Fig. 6a. Such an inductive loop is easily identified as an artifact, since such loops are generally not expected in electrochemical systems with double layer formation. We note, however, that there are some cases, like adsorption or dissolution processes, that may lead to impedance spectra with positive values for the imaginary part of the impedance  $Z''$  [20–22]. In the case of inductive artifacts, the frequency range for fitting was restricted, and only the resistive and capacitive part was fitted by using the conventional equivalent circuit shown in Fig. 7c with a resistor  $R_{\text{Fit}}$  connected in series to a capacitor  $C_{\text{Fit}}$ .

### 3.1.4. Artifacts in the case of $R_{\text{WE}} \ll R_{\text{CE}}$ (Net1, Net2, Net3)

Inductive loops or two consecutive semicircles are only present, if  $R_{\text{WE}} \ll R_{\text{CE}}$  (RE is close to the WE). In this case, the type of artifact





**Fig. 7.** Conventional equivalent circuits for fitting the three-electrode impedance spectra with double layer formation at the WE. (a) This circuit was used for fitting the spectra of most experimental networks and of the cells EC1 and EC3. In the case of the cells EC1 and EC3, the capacitor describing the double layer capacitance ( $C_{Fit}$ ) was exchanged by a constant phase element. (b) Circuit used for fitting the impedance spectrum of Net1. (c) Circuit used for fitting the impedance spectra of Net2 and Net3 in a limited frequency range.

**Table 3**

Capacitance and resistance values obtained by fitting the impedance spectra of the networks Net4–Net9 with the simplified two-electrode equivalent circuit shown in Fig. 2 b).

Identifier	$C_2 / \mu\text{F}$	$R_3 / \Omega$	$C_5 / \text{pF}$
Net4	4.62	19941	282
Net5	4.61	19859	539
Net6	4.63	19915	816
Net7	4.76	9914	878
Net8	4.75	9910	862
Net9	4.75	9913	863

is determined by the ratio  $R_{RE}/R_{WE}$ . If  $R_{RE} \ll R_{WE}$  (Net1), two consecutive semicircles are observed. If  $R_{RE} \gg R_{WE}$  (Net2, Net3), an inductive loop is present. For all three networks, the fit value for the electrolyte resistance  $R_{Fit}$  shows large deviations from the correct value  $R_{WE}$  (see Table 1). We conclude that in three-electrode impedance measurements it is not recommendable to place the RE in close proximity to the WE (as is usually done in cyclic voltammetry).

### 3.1.5. Artifacts in case of $R_{WE} \gg R_{CE}$ (Net4, Net5, Net6)

In systems with  $R_{WE} \gg R_{CE}$  (RE close to CE), pseudo-bulk semicircles are the major type of artifact. Only in the case of a very small spreading resistance of the RE, the simulations show phase angles below  $-90^\circ$  at very high frequencies (usually outside the experimentally accessible frequency window, see Fig. S3). This leads to data points in the second quadrant of the complex impedance plane. However, this effect is small, and the artifact can still be considered as a pseudo-bulk semicircle. For all three nets, there are small deviations between the fit values  $R_{Fit}$  and  $C_{Fit}$  and the correct values  $R_{WE}$  and  $C_{WE}$ .

### 3.1.6. Artifacts in case of $R_{WE} = R_{CE}$ (Net7, Net8, Net9)

In the case of  $R_{WE} = R_{CE}$  (RE in the middle between WE and CE), the two-electrode equivalent circuit simplifies considerably.  $C_2$  vanishes and  $R_3$  becomes infinite. Furthermore, we find that  $C_1 = C_{WE}$  and  $R_4 = R_{WE}$ . The non-zero value of  $C_5$  causes a pseudo-bulk semicircle. Thus, the two-electrode equivalent circuit (Fig. 2b) is not identical to the conventional equivalent circuit typically used for fitting shown in Fig. 7a. Fitting with the conventional equivalent circuit also leads to small, but significant deviations between the fit results  $R_{Fit}$  and  $C_{Fit}$  and the correct values  $R_{WE}$  and  $C_{WE}$ . As was shown in [23], the elements of the simplified two-

electrode equivalent circuit (Fig. 2b) and of the conventional equivalent circuit (Fig. 7a) can be transformed into each other. In subsection 3.2.1, this transformation procedure will be applied for correcting the fit results.

### 3.1.7. Conclusions for reducing artifacts

The analyses presented above suggest that the simplified two-electrode equivalent circuit presented in Fig. 2b is more suitable for fitting experimental impedance spectra with a pseudo-bulk semicircle than the conventionally used equivalent circuits. In fact, for most networks with pseudo-bulk semicircle considered here, the resistance  $R_3$  is very close to  $R_{WE}$ , and the capacitance  $C_2$  is very close to  $C_{WE}$ , see Table 3.

A detailed analysis of the relation between the three-terminal equivalent network and the two-electrode equivalent circuit reveals that the simplified circuit shown in Fig. 2b can be used under the following two conditions: (i)  $Z_{WE} = Z_{CE}$  and  $C_{WE-RE}^{stray} = C_{RE-CE}^{stray}$ ; (ii)  $Z_{WE} = Z_{RE}$  and  $C_{WE-RE}^{stray} = C_{RE-CE}^{stray}$ . Thus, the electrochemical cell should be designed in a way that one of these conditions is fulfilled to a good approximation. In addition, the stray capacitances should be minimized by using short cables, if possible with active cable shielding. This leads to lower values of  $C_5$  and thus shifts the pseudo-bulk semicircle to higher frequencies.

In this context, we comment on a method for reducing artifacts suggested by Battistel et al. The method is based on a capacitor bridge between the RE and the CE [24]. Using this bridge, the stray capacitance  $C_{RE-CE}^{stray}$  is deliberately increased, which leads to a decrease of  $C_5$  (see Eq. (4)b) in the two-electrode equivalent circuit. Since this capacitance is the main reason for the appearance of pseudo-bulk semicircles, this method does indeed suppress pseudo-bulk semicircles. On the other hand, the enhanced stray capacitance  $C_{RE-CE}^{stray}$  also influences all other electrical circuit elements of the two-electrode equivalent network (see Eqs. (4)a, b and S2a–c). This can not only lead to inductive loops (as Battistel et al. have shown themselves in [24]), but also to incorrect values of  $R_{WE}$  and  $C_{WE}$ . Therefore, the benefit of this method has to be analyzed in detail for the respective system under study. Considering the results of our simulation, we cannot give a general recommendation for using this approach.

## 3.2. Description of real electrochemical systems

To demonstrate the applicability of the three-terminal equivalent network model, we performed measurements on three different electrochemical cells (described in subsection 2.4) with double layer formation at the WE.

### 3.2.1. Electrochemical cell 1 (EC1)

The cell EC1 shown in Fig. 3a is characterized by a large difference in electrode area between WE and CE, so that the main potential drop takes place close to the WE. This implies that  $R_{WE} \gg R_{CE}$ , so that the setup mimics a position of the RE close to the CE. Since the double layer capacitance of the WE is much lower than that of the CE, the impedance measured in a two-electrode setup is essentially the impedance of the WE. The impedances of

**Table 4**

Values of resistances and capacitances used for simulating the impedance spectra of the cell EC1. The values for  $R_{WE}$ ,  $C_{WE}$ ,  $R_{RE}$  and  $C_{RE}$  were obtained from two-electrode measurements. The values of  $R_{CE}$  and  $C_{CE}$  were estimated, see text.

Temperature / °C	$R_{WE} / \text{k}\Omega$	$C_{WE} / \text{nF}$	$R_{RE} / \text{k}\Omega$	$C_{RE} / \text{nF}$	$R_{CE} / \Omega$	$C_{CE} / \mu\text{F}$
10	34	3	34	3	50	9
30	14	3	14	3	20	9
50	7	3	7	3	10	9



WE and RE are virtually identical due to their identical diameters. Reliable values for the impedance of the CE cannot be obtained in this setup. Therefore, estimated values were used for  $R_{CE}$  and  $C_{CE}$ . The values for all three stray capacitances were chosen to be identical, which is a good approximation, since the main contribution to the stray capacitances was caused by the cables (as will be discussed later in this paper).

The measured and estimated resistance and capacitance values were used for simulating the impedance spectrum of the simplified two-electrode equivalent circuit (shown in Fig. 2b). This simplified circuit was suitable, since the condition  $Z_{WE} = Z_{RE}$  and  $C_{WE-CE}^{stray} = C_{RE-CE}^{stray}$  was fulfilled to a very good approximation. The simulated impedance spectra were then compared to the measured ones.

Measurements were performed at 10 °C, 30 °C and 50 °C and with cables of different lengths (60 cm, 130 cm, 180 cm and 1030 cm). All resistances decrease with rising temperature, while the capacitances are independent of temperature. Table 4 summarizes the resistance and capacitance values, which were used for calculating the impedance spectra of the simplified two-electrode equivalent circuits.

Fig. 8 shows exemplary spectra of the temperature-dependent measured and simulated impedance for a cable length of 130 cm.

Measurements and simulations are in good accordance. The small deviations (especially at low frequencies) are most likely due to a non-ideal blocking behavior of the electrodes. The measured and simulated spectra were further analyzed by fitting with the conventional equivalent circuit (Fig. 7a). In Fig. 9, we show a comparison between the fitting results of the measurements and simulations for all temperatures and cable lengths. For all pseudo-bulk capacitances (see Fig. 9a), double layer capacitances (see Fig. 9b) and almost all electrolyte resistances (see Fig. 9c), the agreement between measured values and simulated values is very good. Merely the electrolyte resistances measured at 10 °C shows small deviations from the simulations. This is most likely due to inaccurate values for  $R_{CE}$ , which could only be estimated.

An important observation is that the obtained value for the electrolyte resistance  $R_{Fit}$  is smaller than the correct value  $R_{WE}$ . This trend is seen for all temperatures. Furthermore, there is, to a good approximation, a linear relation between the cable length and pseudo-bulk capacitance. Under the assumption that all three stray capacitances are identical, the pseudo-bulk capacitance is three times the stray capacitance. This indicates a linear relation between cable length and stray capacitance, yielding a stray capacitance per unit length of 40–50 pF/m. This is in good accordance to the typical value of cable capacitances (100 pF/m)

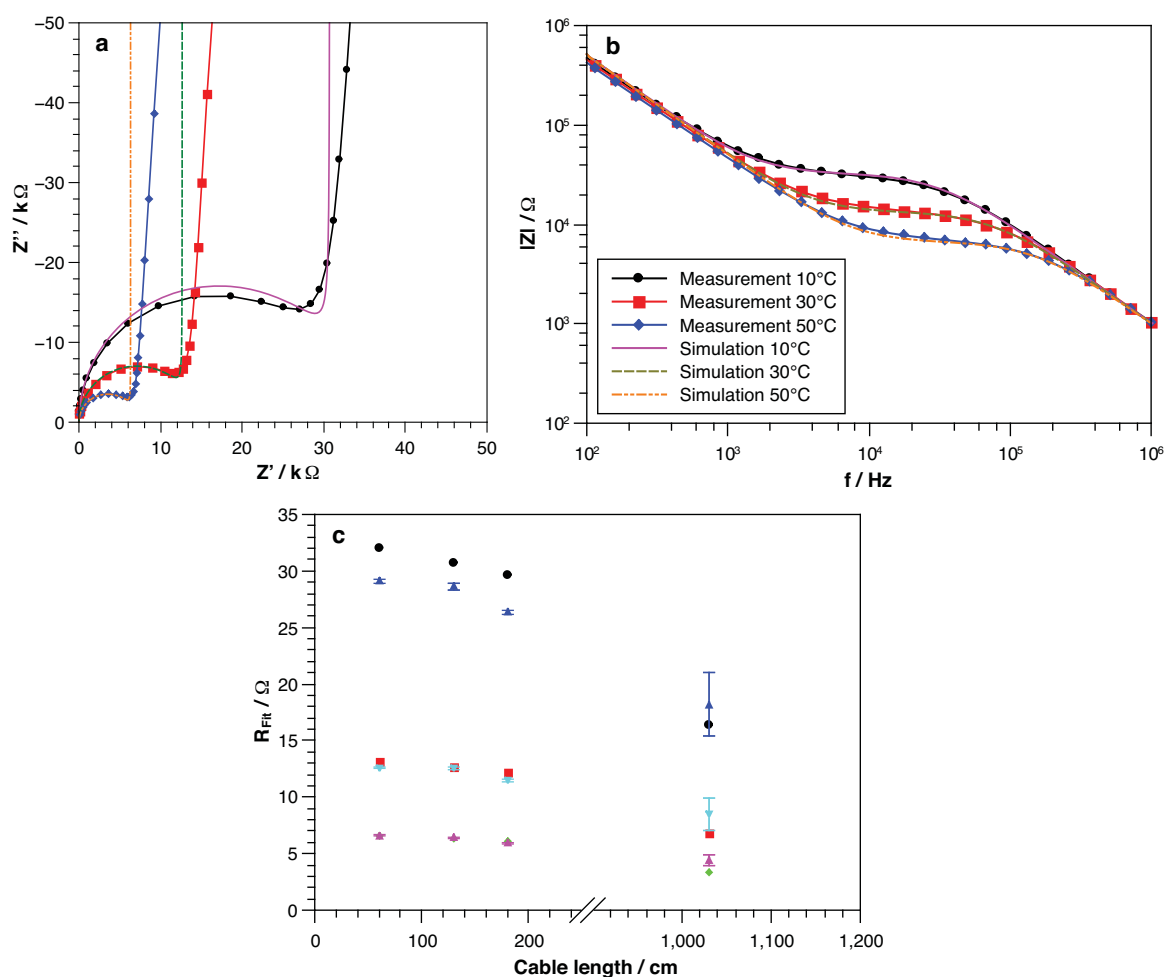
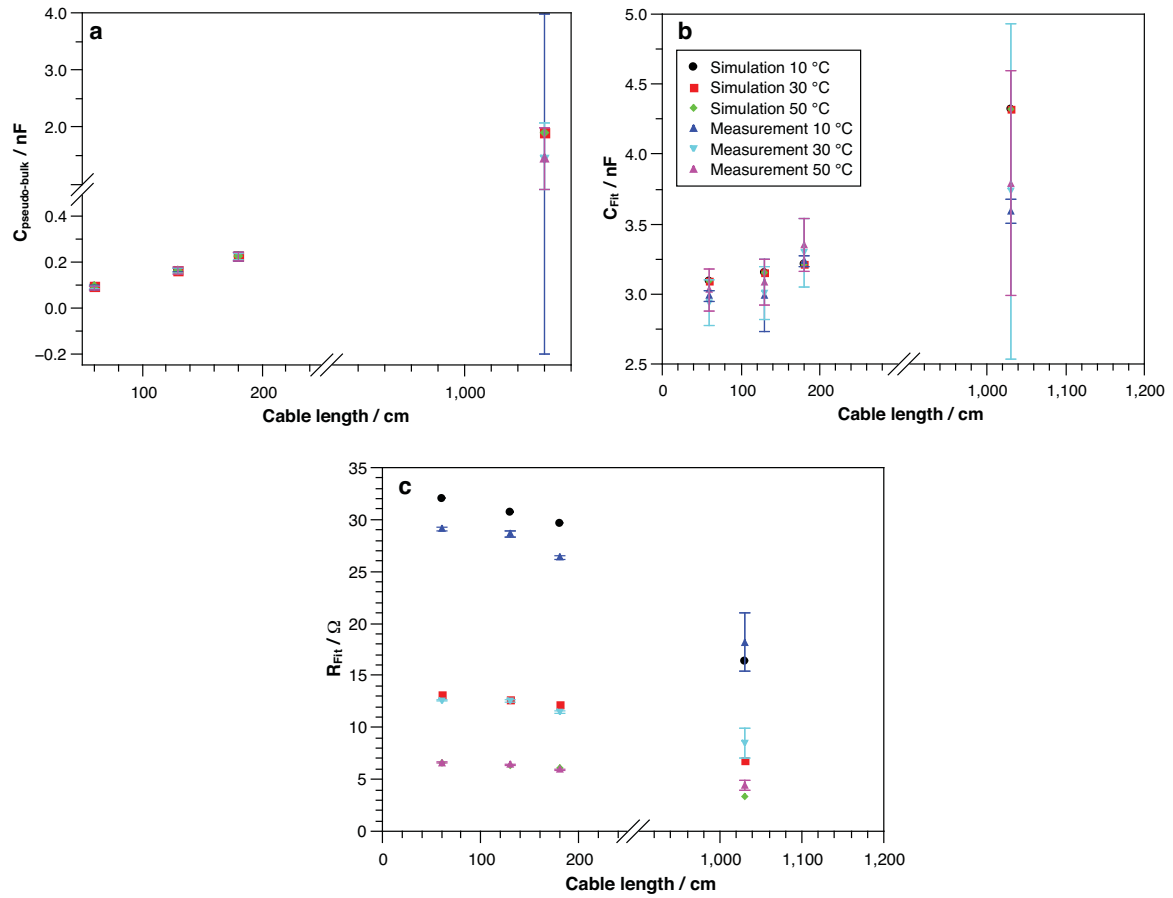


Fig. 8. Impedance spectra obtained for the cell EC1 at different temperatures (data points) and simulations (solid lines). The cable length was 130 cm. (a) Nyquist plot. (b) Bode plot of the modulus of the impedance. (c) Bode plot of the phase angle. The legend shown in (b) is valid for all subfigures.



**Fig. 9.** Results for fitting experimental and simulated impedance spectra of the cell EC1 with the conventional equivalent circuits in Fig. 7a. The fit values are plotted versus the cable length. (a) Values for the capacitance of the pseudo-bulk semicircle,  $C_{pseudo-bulk}$ , (b) values for the double layer capacitance  $C_{Fit}$  and (c) values for the electrolyte resistance  $R_{Fit}$ . The legend shown in (b) is valid for all subfigures.

under the assumption that the cable capacitances are connected in series. The stray capacitances  $C_{WE-CE}^{stray}$ ,  $C_{WE-RE}^{stray}$  and  $C_{RE-CE}^{stray}$  can thus each be seen as the capacitance of two cables connected in series.

Also the double layer capacitance  $C_{Fit}$  and the electrolyte resistance  $R_{Fit}$  obtained from fitting with the conventional equivalent circuit exhibit a significant dependence of the cable length (see Fig. 9b and c). On the other hand, in the simplified two-electrode equivalent circuit (Fig. 2b), we find that  $C_2 = C_{WE}$  and  $R_3 = R_{WE}$ . In order to rationalize these findings, we consider a transformation between these two types of equivalent circuits (see Fig. 2b and Fig. 7a), which was demonstrated by Fletcher [23]. Applying this transformation to our case yields Eqs. (5a)–(5d):

$$a = \frac{C_2}{C_5} = \frac{C_{WE}}{3C^{stray}} \quad (5a)$$

$$R_{Fit} = \left( \frac{a}{1+a} \right)^2 R_3 = \left( \frac{a}{1+a} \right)^2 R_{WE} \quad (5b)$$

$$C_{Fit} = \frac{1+a}{a} C_2 = \frac{1+a}{a} C_{WE} \quad (5c)$$

$$C_{pseudo-bulk} = \frac{1+a}{a} C_5 = \frac{1+a}{a} 3C^{stray} \quad (5d)$$

Since for the cell EC1, the ratio  $a$  is relatively small (in the range of 2–33), the differences between the correct values  $C_{WE}$  and  $R_{WE}$  and the values obtained for  $C_{Fit}$  and  $R_{Fit}$  become quite large. However, Eqs. (5a)–(5d) can be used for calculating the correct values  $C_{WE}$  and  $R_{WE}$ .

In conclusion, our results show that pseudo-bulk semicircles can be easily identified, since their capacitance changes when the cable lengths are varied. In each measurement, the cables used for connecting the three electrodes should have identical length. However, in electrochemical cells with small double layer capacitance  $C_{WE}$ , also the values of the double layer capacitance and the electrolyte resistance ( $C_{Fit}$  and  $R_{Fit}$ , respectively) obtained by fitting with the conventional equivalent circuit show a strong dependence on cable length. The correct values can be calculated by using the transformations shown in Eqs. (5a)–(5d).

Without such a transformation, the ratio  $a$  has to exceed threshold values in order to obtain precise values for the double layer capacitance and for the electrolyte resistance, respectively, from fits with the conventional equivalent circuit. In order to reduce the error of the double layer capacitance below 5%, the ratio  $a$  needs to be larger than 20. In order to obtain the electrolyte

resistance with the same accuracy, the ratio  $a$  has to be larger than 41.

### 3.2.2. Electrochemical cell 2 (EC2)

In the case of the home-made cell EC2, the RE is placed very close to the WE (Fig. 7b). The area of the working electrode is larger as compared to the cell EC1, so that the ratio  $a$  is much larger than 41. Since the impedances of the three electrodes differ ( $Z_{WE} \neq Z_{RE} \neq Z_{CE}$ ) due to area differences and due to the chosen positioning of the RE, a different type of artifact was found.

In Fig. 10 we present an impedance spectrum obtained for electrochemical cell 2. The Nyquist plot clearly shows one intermediate-frequency semicircle with a high-frequency limit  $Z' > 0$ . This is due to the existence of two consecutive semicircles, with the major part of high-frequency semicircle outside the experimental frequency window, as already described in section 3.1.3 (see Fig. 5). In this case, it is not possible to determine a reliable value for the electrolyte resistance.

This type of artifact can be reproduced in *qualitative* fashion in the simulations (see Fig. 5). However, we were not able to find a set of resistance and capacitance values for the three-terminal equivalent network (Fig. 1), which reproduces the measured

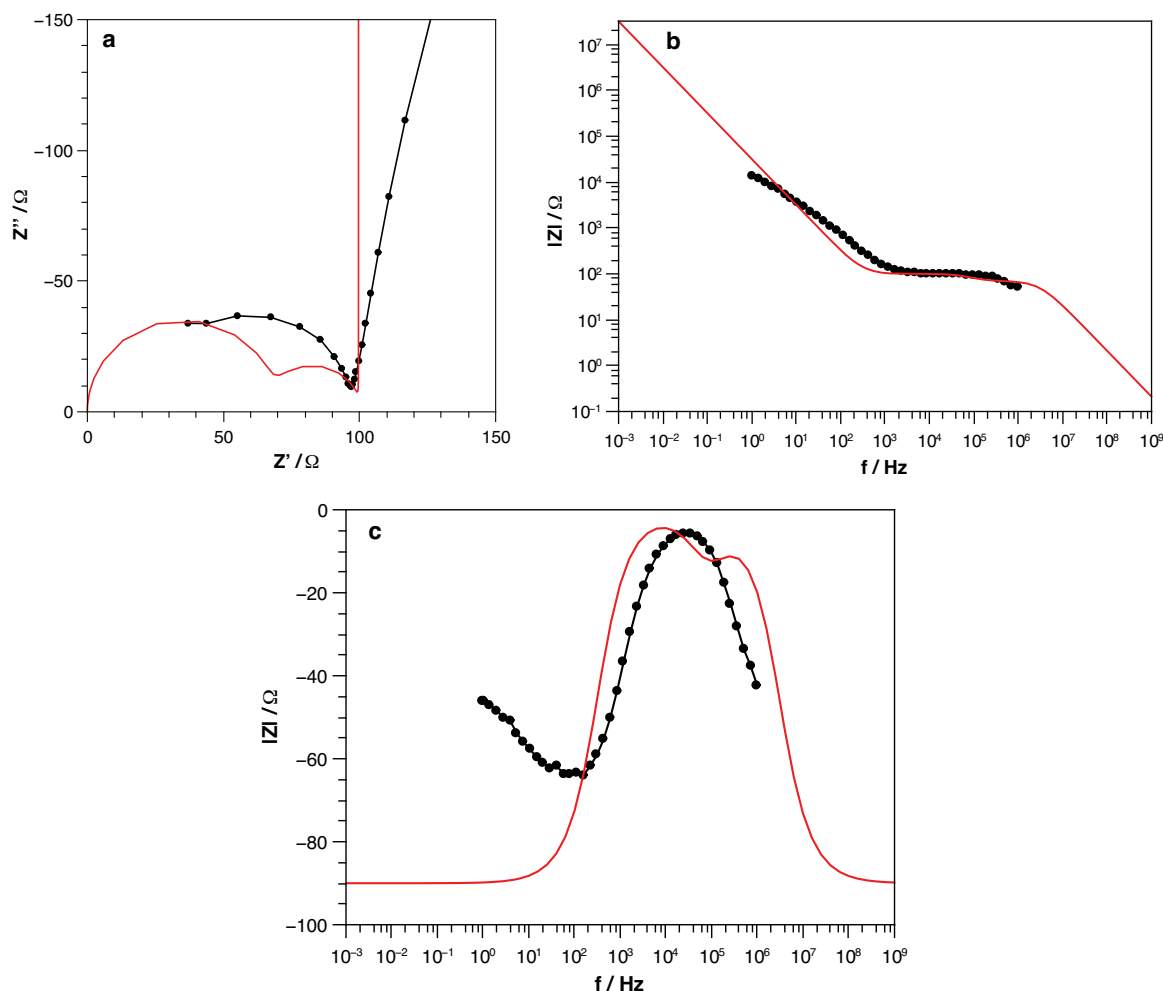
spectrum in a *quantitative* fashion, see Fig. 10. The reason is that in the case of  $R_{WE} \ll R_{CE}$ , even small changes in resistance and capacitance values lead to large changes in the simulated spectra.

Consequently, the usage of a cell like EC2 with  $Z_{WE} \neq Z_{RE} \neq Z_{CE}$  and with the RE placed very close to the WE is *not* recommendable.

### 3.2.3. Electrochemical cell 3 (EC3)

The cell EC3 combines the beneficial aspects of EC1 and EC2. The impedances  $Z_{WE} = Z_{CE}$  and all stray capacitances  $C_{WE-CE}^{stray} = C_{WE-RE}^{stray} = C_{RE-CE}^{stray}$  are virtually identical. Therefore, as in the case of EC1, the simplified two-electrode equivalent circuit (see Fig. 2b) is applicable. As in the case of EC2, the ratio  $a = \frac{C_{WE}}{3C_{stray}} > 1000$  is very large, so that fitting of the impedance spectra with the conventional equivalent circuit (Fig. 7a) results in  $R_{Fit} = R_{WE}$  and  $C_{Fit} = C_{WE}$ , independent of the length of the used cables.

Indeed the impedance spectra obtained for different cable lengths showed exclusively pseudo-bulk semicircles as artifact. The electrolyte resistance  $R_{Fit}$  and the double layer capacitance  $C_{Fit}$  obtained by fitting with the conventional equivalent circuit were identical for all cable lengths ( $R_{Fit} = 612 \Omega$ ,  $C_{Fit} = 2.1 \mu F$ ).



**Fig. 10.** Impedance spectrum obtained for the cell EC2 using a cable length of 1030 cm (black circles), together with a simulation (red solid line). a) Nyquist plot; b) Bode plot of the impedance modulus; c) Plot of the phase angle. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Thus, the cell EC3 is the best choice for three-electrode double layer capacitance measurements. Due to the large  $a$  value, the transformation of the fitting results according to Eqs. (5a)–(5d) is not necessary. Nevertheless, it is important to note that also for this cell, the pseudo-bulk semicircle artifact is present, which should not be confused with a real bulk semicircle.

#### 4. Conclusions

We have used a three-terminal equivalent network, as first introduced by Fletcher [9], for modeling the influence of stray capacitances on three-electrode impedance measurements with ion-blocking electrodes. A two-electrode equivalent circuit was presented, which exhibits an impedance identical to the transfer function of the three-terminal equivalent network.

The applicability of the approach was demonstrated experimentally by building three-terminal equivalent networks with ideal resistors and capacitors. The networks show different types of capacitive or inductive artifacts: (i) pseudo-bulk artifacts, (ii) two consecutive semicircles, and (iii) inductive loops. A further analysis reveals that the type of artifact is determined mainly by two factors: (i) the ratio of the electrolyte resistances,  $R_{WE}/R_{CE}$  and (ii) the ratio of the double layer capacitance of the WE to the stray capacitances.

Under two conditions, the two-electrode equivalent circuit reduces to a simpler form (Fig. 2b) and only pseudo-bulk artifacts are present: (i)  $Z_{WE} = Z_{CE}$  and  $C_{WE-RE}^{stray} = C_{RE-CE}^{stray}$  or (ii)

$Z_{WE} = Z_{RE}$  and  $C_{WE-CE}^{stray} = C_{RE-CE}^{stray}$ . If one of these conditions is fulfilled, two of the circuit elements reflect the impedance of the working electrode:  $C_2 = C_{WE}$  and  $R_3 = R_{WE}$ .

Double layer capacitance measurements carried out with different electrochemical cells show also different types of artifacts which can be described by our approach. The impedance spectra obtained for these cells were fitted with conventional equivalent circuits, which differ from the two-electrode equivalent circuit mentioned above. We have shown that the usage of the conventional equivalent circuits may lead to an apparent dependence of the fitted double layer capacitance and the electrolyte resistance on the cable length, which governs the value of the stray capacitances. By considering a transformation between the simplified two-electrode equivalent circuit (Fig. 2b) and the conventional circuit (Fig. 7a), the apparent dependence of the fitting results on the cable length can be corrected. Furthermore, we have demonstrated that for high ratios of the double layer capacitance to the stray capacitances, the apparent dependence on the cable length disappears, so that a correction is not necessary. This is the case for the cell EC3.

In summary, we give four recommendations for minimizing artifacts in three-electrode impedance measurements with ion-blocking electrodes:

- Use a WE and a CE with virtually identical impedances.
- Place the RE in the middle between the WE and the CE.
- Use a WE with a double layer capacitance much larger than the stray capacitances.
- Use three identical cables that are as short as possible, if possible with active shielding.

By considering Eqs (5a)–(5c) and by taking a typical value for the area-specific double layer capacitance ( $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) and for the stray capacitance of the cables ( $50 \text{ pF}/\text{m}$ ), we can give the following advice for the minimum diameter of the WE: In order to reduce the error of the measured double layer capacitance below 5%, the diameter of a circular electrode should be larger than  $200 \mu\text{m}$  for cables of 1 m length and larger than  $350 \mu\text{m}$  for cables of 3 m

length. In order to measure the electrolyte resistance with the same accuracy, the electrode diameter should exceed  $300 \mu\text{m}$  for cables of 1 m length and  $500 \mu\text{m}$  for cables of 3 m length. In this case, the transformation via Eqs (5a)–(5c) can be avoided.

#### Acknowledgements

We thank Prof. Stefano Passerini (Helmholtz Institute for Electrochemical Energy Storage, Ulm) for providing the ionic liquid Pyr<sub>1,4</sub>TFSI in high purity.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.074>.

#### References

- [1] T.E. Springer, Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 587, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.1836485>.
- [2] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, Impedance analysis for dye-sensitized solar cells with a three-electrode system, *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 339–348, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.11.040>.
- [3] M. Gellert, K.I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Muller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, Charge Transfer across the Interface between LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A754–A759, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/2.0891504jes>.
- [4] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.1543948>.
- [5] G. Hsieh, S.J. Ford, T.O. Mason, L.R. Pederson, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I – simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements, *Solid State Ionics* 91 (1996) 191–201, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83019-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83019-0).
- [6] S. Klink, D. Höche, F. La Mantia, W. Schuhmann, FEM modelling of a coaxial three-electrode test cell for electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries, *J. Power Sources* 240 (2013) 273–280, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.186>.
- [7] M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A128, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/2.100202jes>.
- [8] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann, F. La Mantia, The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 120–123, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.010>.
- [9] S. Fletcher, The two-terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 692–696, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00233-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00233-8).
- [10] A. Sadkowski, J.-P. Diard, On the Fletcher's two-terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1907–1911, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.008>.
- [11] T. Jänsch, J. Wallauer, B. Roling, Influence of Electrode Roughness on Double Layer Formation in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 4620–4626, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp512617j>.
- [12] J. Wallauer, M. Drüschler, B. Huber, B. Roling, The Differential Capacitance of Ionic Liquid / Metal Electrode Interfaces ? A Critical Comparison of Experimental Results with Theoretical Predictions, *Z. Naturforsch. B* 68 (2013) 2013–3153, doi:<http://dx.doi.org/10.5560/znb.2013-3153>.
- [13] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature, *J. Phys. Chem. C* 112 748 (2008) 6–7495, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp7100732>.
- [14] T. Pajkossy, D.M. Kolb, The interfacial capacitance of Au(100) in an ionic liquid, 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate, *Electrochem. Commun.* 13 28 (2011) 4–286, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.01.004>.
- [15] M. Gnahn, T. Pajkossy, D.M. Kolb, The interface between Au(111) and an ionic liquid, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6212–6217, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.031>.
- [16] J. Zheng, S.S. Moganty, P.C. Goonetilleke, R.E. Baltus, D. Roy, A Comparative Study of the Electrochemical Characteristics of [Emim][BF<sub>4</sub>–] and [Bmim][BF<sub>4</sub>–] Ionic Liquids at the Surfaces of Carbon Nanotube and Glassy Carbon Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 7527–7537, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp1123162>.
- [17] J. Newman, Resistance for Flow of Current to a Disk, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 501, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.2424003>.
- [18] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, Chemical–physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonate) imide-

- based ionic liquids, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1300–1307, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.023>.
- [19] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, Synthesis of Hydrophobic Ionic Liquids for Electrochemical Applications, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1685, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.2213420>.
- [20] J.T. Müller, P.M. Urban, W.F. Hölderich, Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes, *J. Power Sources* 84 (1999) 157–160, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)331-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(99)331-6).
- [21] D.A. Harrington, B.E. Conway, ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates—I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1703–1712, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80005-1](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(87)80005-1).
- [22] I. Epelboin, M. Keddam, J.C. Lestrade, Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 264, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/dc9735600264>.
- [23] S. Fletcher, Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1823, doi:<http://dx.doi.org/10.1149/1.2055011>.
- [24] A. Battistel, M. Fan, J. Stojadinović, F. La Mantia, Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedance spectroscopy due to three-electrode geometry, *Electrochim. Acta* 135 (2014) 133–138, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.011>.

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS**

May 20, 2016

This Agreement between Marco Balabajew ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3872940462595
License date	May 20, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	ChemElectroChem
Licensed Content Title	Ion-Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing a Pyr1,4TFSI/LiTFSI Mixture as the Electrolyte
Licensed Content Author	Marco Balabajew,Tobias Kranz,Bernhard Roling
Licensed Content Date	Oct 6, 2015
Pages	10
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	German and English
Title of your thesis / dissertation	Dual-Ionen-Zellen basierend auf der Interkalation von Bis(trifluoromethansulfonyl)imid in Graphit: Untersuchungen zu Ionentransportprozessen im Elektrolyten und zum Interkalationsmechanismus
Expected completion date	Sep 2016
Expected size (number of pages)	165
Requestor Location	Marco Balabajew
Billing Type	Attn: Marco Balabajew Invoice
Billing Address	Marco Balabajew
Total	Attn: Marco Balabajew 0.00 EUR

# Ion-Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing a Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI Mixture as the Electrolyte

Marco Balabajew,\* Tobias Kranz, and Bernhard Roling<sup>[a]</sup>

In dual-ion cells, the extraction of ions from the electrolyte during charging leads to the formation of ion concentration gradients and to ion transport processes. In order to obtain information about these processes, we examine changes in the electrolyte resistance in an exemplary dual-ion cell utilizing a Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI mixture as electrolyte. The negative and the positive electrode are metallic lithium and graphite, respectively. The individual changes in the electrolyte resistance in both

half-cells are monitored in situ by means of three-electrode electrochemical impedance spectroscopy. The results are compared to finite element simulations, for which concentration-dependent diffusion and conductivity data of Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI mixtures are used as input parameters. We show that differences in the mobilities of the three types of ions play a decisive role for the time evolution of the ion concentration gradients and the resulting resistance changes in the two half-cells.

## 1. Introduction

Nowadays, lithium-ion batteries (LIBs) are one of the most widespread electrochemical cell types for energy storage applications. Nevertheless, there are still enormous research efforts towards improving the energy density, safety, and lifetime of LIBs. At the same time, alternative cell concepts are being developed and tested, such as lithium-sulfur batteries,<sup>[1–3]</sup> lithium-air batteries,<sup>[4–7]</sup> and sodium-ion batteries.<sup>[8–11]</sup> An interesting cell concept with regard to long lifetime are so-called dual-ion cells. In such cells, cations and anions from the electrolyte are intercalated into graphite electrodes. While the intercalation of Li<sup>+</sup> ions into graphite is well known in LIBs,<sup>[8,12–19]</sup> the redox amphoteric nature of graphite allows also for a highly reversible intercalation/deintercalation of anions.

The first application of such acceptor-type graphite intercalation compounds (GICs) for electrochemical charge storage was proposed in 1938 by Rüdorff and Hofmann.<sup>[20]</sup> They reversibly intercalated different anionic species (e.g. HSO<sub>4</sub><sup>−</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>) from concentrated acids. In 1989, McCullough et al. described, for the first time, cells utilizing two electrodes of carbonaceous material and a non-aqueous electrolyte with a dissolved lithium salt as possible secondary batteries.<sup>[21,22]</sup> Energy was stored by the intercalation of cations in one carbon electrode and the intercalation of anions in the other carbon electrode. Subsequently, the intercalation of numerous anions, such as PF<sub>6</sub><sup>−</sup>, BF<sub>4</sub><sup>−</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>−</sup>, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI<sup>−</sup>),<sup>[23–31]</sup> and cations, such as Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI<sup>+</sup>), tetraethylammonium (Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), and 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium (DMPI<sup>+</sup>),<sup>[24,26,30,32]</sup> into differ-

ent carbon materials for possible use in dual-carbon cells was investigated and has gained increasing interest in recent years.<sup>[23,24,33–35]</sup>

The intercalation of anions usually takes place at very high potentials above 4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, whereas cations are intercalated at potentials below 1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.<sup>[23,26,27,33,36,37]</sup> This large potential difference of both electrodes leads to high demands on the electrochemical stability of the electrolyte. A possible solution to this problem is the utilization of room-temperature ionic liquids (RTILs), which exhibit wide electrochemical windows.<sup>[38,39]</sup> It has been demonstrated that the suitable combination of cations and anions allows for using pure RTILs in dual-carbon cells without adding any additional salts.<sup>[24]</sup>

In 2010 Thapa et al. chose a different approach by replacing graphite by TiO<sub>2</sub> as anode material.<sup>[40]</sup> By dissolving LiPF<sub>6</sub> in a mixture of carbonates they were able to build a working secondary cell. Due to the higher intercalation potential of lithium in TiO<sub>2</sub> (about 1.8 V vs. Li<sup>+</sup>/Li), safety issues could be improved.<sup>[40]</sup> Subsequently, various anode materials were tested for further improving safety and lifetime of these dual-ion cells.<sup>[41,42]</sup>

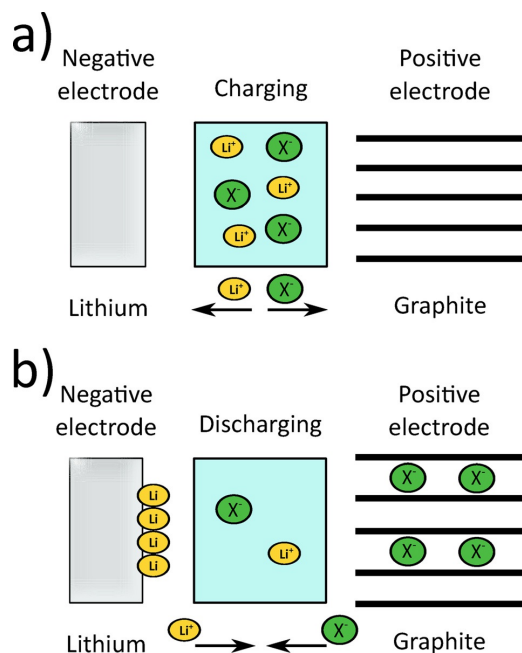
A major breakthrough regarding cycling stability was achieved by Placke et al. in 2012.<sup>[28,29]</sup> They used LiTFSI dissolved in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium TFSI (Pyr<sub>1,4</sub>TFSI) in combination with a graphite cathode and a metallic lithium or lithium titanate (LTO) anode. They manufactured dual-ion cells with high cycling stability (capacity retention after 500 cycles > 99%).<sup>[29]</sup> This demonstrates the crucial role of the electrolyte in this kind of systems.

In this context, it is important to note that the role of the electrolyte in dual-ion cells is distinct from that in conventional LIBs. In LIBs, the electrolyte acts exclusively as an ion transport medium between the electrodes. In dual-ion cells, however, the electrolyte is also the ion source for the intercalation process, that is, the electrolyte is an active material,<sup>[28,29]</sup> as in su-

[a] M. Balabajew, T. Kranz, Prof. Dr. B. Roling  
Department of Chemistry  
Philipps-University  
Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg  
E-mail: marco.balabajew@chemie.uni-marburg.de

Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/celc.201500320>.





**Figure 1.** Scheme of the working principle of a dual-ion cell (adapted from Ref. [29]). a) During charging anions are intercalated into graphite and lithium ions are plated at the metallic lithium electrode. b) While discharging both types of ions are released back into the electrolyte.

percapacitors. During charging, both cations and anions are extracted from the electrolyte and released back into the electrolyte during discharging (Figure 1). Therefore, the concentration of the active ions has to be very high to achieve high energy densities comparable to LIBs.<sup>[28,33]</sup> In addition, the concentration of ions in the electrolyte and consequently its ionic conductivity changes during charging/discharging. These concentration changes lead to concentration gradients within the cell, which give rise to a diffusion resistance. The electrolyte resistance as well as the diffusion resistance result in overpotentials and consequently have a direct influence on the power density of dual-ion cells.

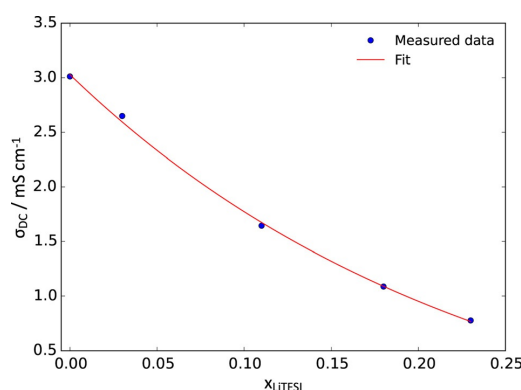
In this paper, we make use of such conductivity changes in order to gain deeper insights into transport processes taking place in the electrolyte during cycling of dual-ion cells. Our cell consists of a metallic lithium anode, a graphite cathode, and a solution of LiTFSI (1 mol L<sup>-1</sup>) in the ionic liquid Pyr<sub>1,4</sub>TFSI as electrolyte. In this case, the energy is stored by Li plating at the anode and TFSI<sup>-</sup> intercalation at the cathode. The ionic conductivity changes in the lithium and graphite half-cells are monitored in situ by means of two- and three-electrode potentiostatic and galvanostatic electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For comparison, the ion transport is modeled by means of finite-element method (FEM) simulations. Diffusion and conductivity data measured for Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI mixtures with different LiTFSI concentrations are taken as input for the simulations. In both experiment and simulation, we observe

a large decrease of the ionic conductivity in the lithium half-cell and a small increase of the ionic conductivity in the graphite half-cell. We show that the differences in the mobilities of the three different types of ions are mainly responsible for these conductivity changes.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Concentration-Dependent Electrolyte Conductivity

In Figure 2 we show the ionic conductivities  $\sigma_{DC}$  of pure Pyr<sub>1,4</sub>TFSI and of different Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI mixtures



**Figure 2.** Measured ionic conductivities of different solutions of LiTFSI in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI, plotted versus the mole fraction of LiTFSI,  $x_{\text{LiTFSI}}$ . The data are fitted by an exponential function according to Equation (1) ( $R^2 = 0.998$ ).

plotted versus the mole fraction of LiTFSI,  $x_{\text{LiTFSI}} = n_{\text{LiTFSI}} / (n_{\text{LiTFSI}} + n_{\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI}})$ . With increasing mole fraction of LiTFSI the conductivity drops significantly. This behavior can be described empirically by an exponential decay [Eq. (1),  $R^2 = 0.998$ ]:

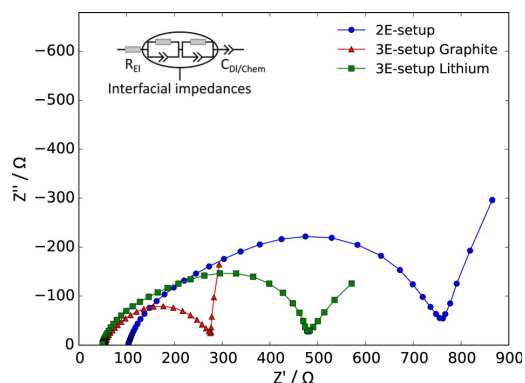
$$\sigma_{DC} = A + B \cdot \exp(-x_{\text{LiTFSI}}/C) \\ = -0.591 \text{ mS cm}^{-1} + 3.621 \text{ mS cm}^{-1} \cdot \exp(-x_{\text{LiTFSI}}/0.235) \quad (1)$$

The main reason for the decreasing conductivity is the formation of  $[\text{Li}(\text{TFSI})_n]^{(n-1)-}$  clusters. These clusters exhibit long lifetimes, leading to diffusion of  $\text{Li}^+$  together with the first coordination shell consisting of TFSI<sup>-</sup>.<sup>[43–46]</sup> As the number of  $[\text{Li}(\text{TFSI})_n]^{(n-1)-}$  clusters increases with increasing LiTFSI concentration, the diffusion coefficients of  $\text{Li}^+$  and TFSI<sup>-</sup> decrease, resulting in an increasing viscosity and a decreasing conductivity.<sup>[43,44,46]</sup>

### 2.2. Potentiostatic EIS

The electrolyte resistance in the dual-ion cell was measured at different potentials (current density: 50 mA g<sup>-1</sup>) by means of potentiostatic EIS. Figure 3 shows exemplary impedance spectra obtained during the second cycle by potentiostatic EIS in





**Figure 3.** Exemplary potentiostatic impedance spectra measured at 4.4 V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

two- and three-electrode setups. The second cycle is chosen here, since during the first cycle, irreversible processes exert a strong influence on the EIS spectra. The electrolyte resistances were obtained by fitting the spectra with the equivalent circuit shown in the inset. The resistor connected in series depicts the electrolyte resistance. The two parallel connections of a resistor and a constant phase element represent different interfacial impedances in the cell, for example, the solid electrolyte interphase (SEI) of the lithium electrode, contact impedances between the particles in the graphite electrode and interfacial impedances between the graphite particles and the Al current collector. Finally, a constant phase element connected in series is used to represent both the double-layer capacitance and the chemical intercalation capacitance. The understanding of these interfacial impedances and of the double layer/intercalation capacitance values is beyond the scope of this paper. The main purpose of the fit was the exact determination of the electrolyte resistance.

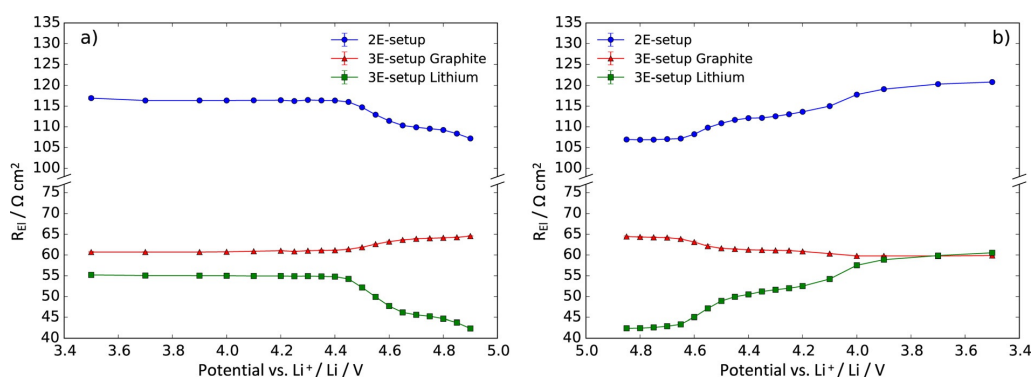
As expected, the overall electrolyte resistance (measured in a two-electrode setup) drops during charging (Figure 4a), in this case by 9  $\Omega$ . This is due to the extraction of LiTFSI from

the electrolyte. As a function of the electrode potential, the electrolyte resistance drops in two steps starting at 4.4 V and at 4.8 V, respectively. These steps correspond to different stages of anion intercalation, namely stages 4 and 3.<sup>[47]</sup>

By means of three-electrode measurements, the electrolyte resistance changes in the lithium half-cell and the graphite half-cell can be distinguished. We find that the electrolyte resistance between the Li electrode and the reference electrode (RE) drops by about 12  $\Omega$ , while the electrolyte resistance between the graphite electrode and the RE increases by about 3  $\Omega$ . These results point to an increasing mole fraction of LiTFSI in the lithium half-cell and to a decreasing mole fraction of LiTFSI in the graphite half-cell. A detailed description of local concentration changes is given in Section 2.4.2.

Figure 4b shows the same plot for the discharging process. Again, two distinct steps are visible representing different stages of deintercalation. Compared to the charging process, the changes in electrolyte resistances are reversed. Remarkably, the changes in electrolyte resistances are more pronounced during discharging (overall: resistance increases by 12  $\Omega$ ; between RE and lithium: resistance increases by 16  $\Omega$ ; between RE and graphite: resistance decreases by 4  $\Omega$ ). This effect is also observed in the first cycles of the FEM simulations and will be discussed later.

In order to compare the potentials, at which changes of the electrolyte resistances take place, to conventional galvanostatic cycling experiments, we show in Figure 5 a differential capacity curve of a dual-ion cell in a two-electrode setup. Anion intercalation starts at about 4.4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , which is in good agreement with the first step of the electrolyte resistance drop. However, the second intercalation step observable in the electrolyte resistance at 4.8 V is not visible in the differential capacity curve. Most likely, the differential capacity peak is shifted to potentials higher than 4.8 V due to kinetic limitations. It is important to note that in the potentiostatic EIS measurements, the system is allowed to equilibrate for 2 h at each potential, before the measurement is started. Therefore, kinetic limitations do not exert a strong influence on the potential-dependent electrolyte resistance.



**Figure 4.** Overall electrolyte resistance as well as electrolyte resistances in the lithium and in the graphite half-cell, respectively, during the second cycle: a) charging; b) discharging.

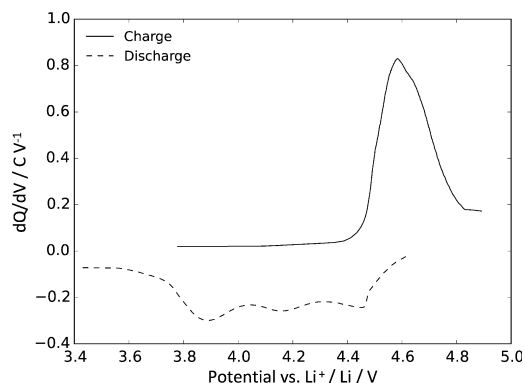


Figure 5. Differential capacity curves obtained for a DC current of  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

The rise in differential capacity characterizing the deintercalation process starts at about 4.5 V. Overall, three differential capacity peaks are detectable. The underlying deintercalation processes are not completely resolved in the potential-dependent electrolyte resistance (Figure 4b). Overall, the results indicate higher overpotentials for anion deintercalation than for ion intercalation.

### 2.3. Galvanostatic EIS

In order to obtain information about irreversible processes and about the stability of the system, the electrolyte resistance was measured over 50 cycles (each consisting of a charge and a discharge process) by means of galvanostatic EIS, see Figure 6. The main advantage of galvanostatic EIS is that it is not necessary to interrupt the galvanostatic charging/discharging processes. A drawback of galvanostatic EIS is, however, that strong changes in the impedance with frequency cannot be measured. Therefore, the measurements were limited to a frequency range from 100 kHz to 1 kHz, from which the electrolyte resistance could be extracted.

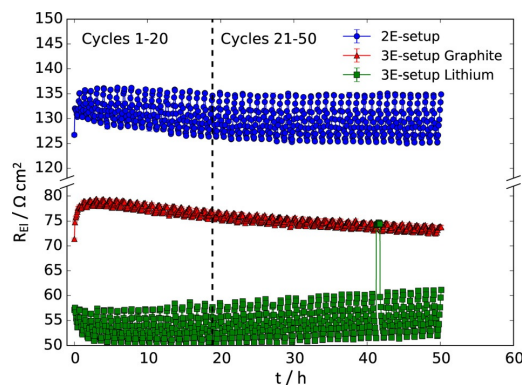


Figure 6. Time-dependent electrolyte resistances over 50 cycles obtained by galvanostatic EIS.

Figure 6 shows the periodic changes in the overall electrolyte resistance and in the electrolyte resistances in the half-cells. Overall, there is good agreement with the results of the potentiostatic EIS, again pointing to an increase in the LiTFSI mole fraction near the graphite electrode and a decrease in the LiTFSI mole fraction near the lithium anode. These local concentration changes are discussed in more detail in Section 2.4.2.

During the first cycle, the electrolyte resistance between the lithium and the graphite electrodes (blue dots in Figure 6) shows a sudden increase followed by a slight decrease of the average value. The initial increase is mainly caused by a sudden increase of the electrolyte resistance between the graphite electrode and the RE. One possible origin of this initial increase is the formation of an  $\text{Al}(\text{TFSI})_3$  passivation layer on the aluminum current collector.<sup>[48]</sup> This process leads to a consumption of  $\text{TFSI}^-$  anions and should thus have the same influence on the electrolyte resistance as  $\text{TFSI}^-$  anion intercalation. Another possible origin is the oxidation of  $\text{Pyr}^+$  cations on the Al current collector before the formation of the passivation layer is complete. This would lead to a local increase of the mole fraction of LiTFSI.

The electrolyte resistance between the graphite electrode and the lithium electrode over all measured cycles (see Figure 6) oscillates with a certain amplitude. A closer look at the time evolution of the oscillation amplitude reveals that the oscillation amplitude increases over about 20 cycles and then becomes constant. As shown in Section 2.4.2.2, the main reason for the increasing oscillation amplitude is the formation of stable concentration profiles.

### 2.4. FEM Simulations

#### 2.4.1. Electrolyte Resistances

FEM simulations were performed for an idealized model system neglecting irreversible processes and modeling the electrodes as planar electrodes. Since we are interested in ion transport processes in the electrolyte, the morphology of the electrodes should not be of primary importance.

Figure 7 shows the changes in electrolyte resistances for the complete cell as well as for the lithium and graphite half-cells over 50 cycles. The resistances show periodic changes during the cycles, as also observed in the galvanostatic EIS measurements (see Figure 6).

The overall resistance in the cell exhibits an oscillation amplitude of about  $5 \Omega$  (Figure 7, blue line). This change is mainly caused by the distinct oscillation of the electrolyte resistance in the lithium half-cell (Figure 7, green line) with an amplitude of approximately  $5.5 \Omega$ . The change of the electrolyte resistance in the graphite half-cell is less pronounced (Figure 7, red line). Its oscillation amplitude is only about  $0.5 \Omega$ . An important detail is the fact that the changes in the electrolyte resistances in the lithium half-cell and in the graphite half-cell are reversed. During charging, the lithium half-cell exhibits a decrease in electrolyte resistance, while the electrolyte resistance in the graphite half-cell increases. During the discharge process the

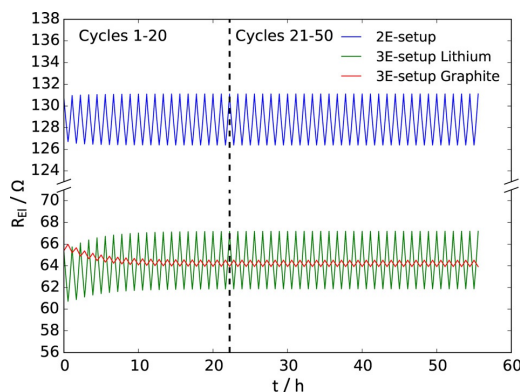


Figure 7. Time-dependent electrolyte resistances over 50 cycles obtained by FEM simulations.

changes are reversed. In the full cell, this leads to a decrease of the electrolyte resistance during charging and an increase during discharging. The cause of these trends is explained in Section 2.4.2.1.

Furthermore, there is an increase in amplitude of the oscillating electrolyte resistance between the lithium electrode and the graphite electrode during the first few cycles, which is mainly caused by an increase in the amplitude of oscillation between the lithium electrode and the RE. This also is in good qualitative agreement with the experimental results. The reason for this change is discussed in Section 2.4.2.

During the first cycles, the average resistance between the lithium electrode and the RE increases, while the average resistance between the graphite electrode and the RE decreases. In the overall electrolyte resistance, these changes cancel out to a large extent. These trends cannot be clearly identified in the galvanostatic EIS measurements due to the existence of irreversible processes.

## 2.4.2. Concentration Profiles

### 2.4.2.1. First Cycle

To get a deeper insight into ion transport processes in dual-ion cells utilizing ionic-liquid-based electrolytes, ion concentration profiles were calculated by FEM simulations. As detailed in the Experimental Section, the concentration-dependent self-diffusion coefficients of the different ions of the used electrolyte (LiTFSI dissolved in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI) were adapted from Ref. [49]. Li<sup>+</sup> is the slowest species present, followed by TFSI<sup>−</sup>, while Pyr<sup>+</sup> is the fastest ion in the electrolyte (e.g. for  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.233$ :  $D_{\text{Li}^+} = 1.43 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $D_{\text{TFSI}^-} = 2.29 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $D_{\text{Pyr}^+} = 3.45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). For all species, the diffusion coefficient decreases with increasing mole fraction of LiTFSI (as mentioned in the Experimental Section). As we show next, these differences in the diffusion coefficients play a decisive role for concentration profiles and thus for the changes in the electrolyte resistance.

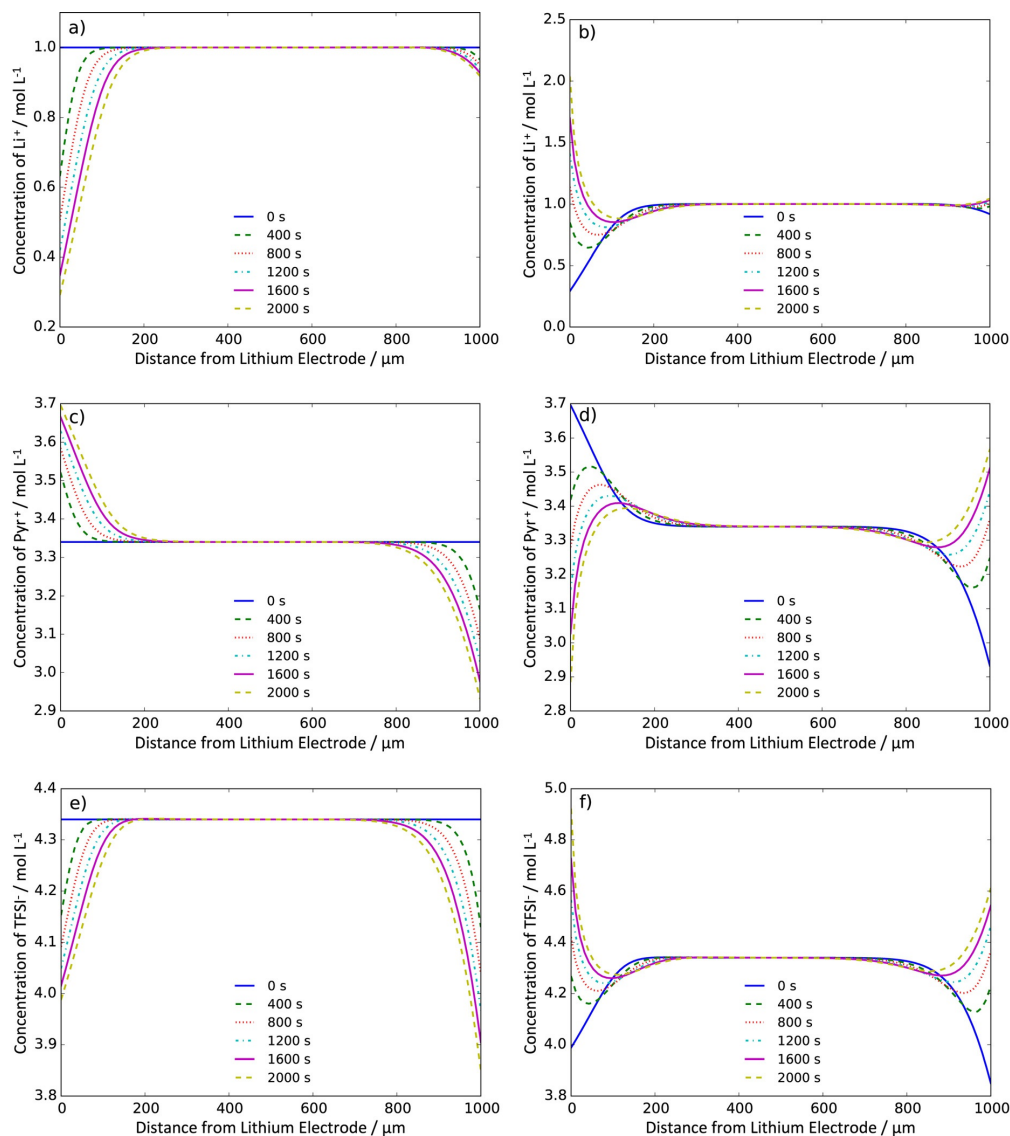
Figures 8a,c,e show the concentration profiles of Li<sup>+</sup>, Pyr<sup>+</sup>, and TFSI<sup>−</sup> at different times during the first charging process,

respectively. During charging, Li<sup>+</sup> is plated at the lithium electrode and therefore removed from the solution. This local decrease in the Li<sup>+</sup> concentration (Figure 8a) leads to a negative excess charge near the electrolyte, which is compensated by transport of positively charged ions towards the electrode and by transport of negatively charged ions away from the electrode. Since Li<sup>+</sup> is the slowest species present, the charge compensation mainly takes place through transport of the faster species TFSI<sup>−</sup> and Pyr<sup>+</sup>. This results in an increase in the Pyr<sup>+</sup> concentration and a decrease in the TFSI<sup>−</sup> concentration close to the lithium electrode (Figures 8c,e and Figure 9a). As a result, the electrolyte close to the lithium electrode exhibits a higher mole fraction of Pyr<sub>1,4</sub>TFSI and a lower mole fraction of LiTFSI than the bulk of the electrolyte (Figure 10a). Thus, the local ionic conductivity close to the Li electrode is higher than in the bulk electrolyte.

At the graphite electrode, TFSI<sup>−</sup> is removed from the electrolyte by means of intercalation. Charge compensation takes place via the transport of negatively charged ions towards the electrode and of positively charged ions away from the electrode. Since Pyr<sup>+</sup> ions are more mobile than Li<sup>+</sup> ions, the drop of the Pyr<sup>+</sup> concentration close to the graphite electrode (Figure 8c) is more pronounced than the drop of the Li<sup>+</sup> concentration (Figure 8a). As a result, the mole fraction of LiTFSI close to the electrode is higher than in the bulk electrolyte (Figure 10). This leads to a local increase of the electrolyte resistance in the graphite half-cell.

During the first discharge, the processes at both electrodes are reversed. At the lithium electrode, lithium is stripped, leading to a strong increase in the local Li<sup>+</sup> concentration. To maintain electroneutrality, a transport of positively charged ions away from the electrode and of negatively charged ions towards the electrode takes place. Again, the transport of Li<sup>+</sup> is the slowest, giving rise to enhanced Li<sup>+</sup> concentrations and to decreased Pyr<sup>+</sup> concentrations close to the lithium electrode (Figures 8b,d,f, Figure 9b, Figure 10b). After completion of the discharge process, the mole fraction of LiTFSI close to the lithium electrode even exceeds the bulk value. At a certain distance from the lithium electrode, the mole fraction of LiTFSI exhibits a minimum and then rises to the bulk value. Integrating over the resulting local resistivity profile after a complete charge/discharge cycle leads to an electrolyte resistance that is higher than the initial value (Figure 8a).

During the first discharging, TFSI<sup>−</sup> anions are released back into the electrolyte, giving rise to a strong increase of TFSI<sup>−</sup> concentration adjacent to the graphite electrode, finally reaching values above the bulk concentration. At a certain distance from the graphite electrode, the TFSI<sup>−</sup> concentration exhibits a minimum before approaching the bulk value (Figure 8f). Due to the transport processes, the concentrations of Li<sup>+</sup> and Pyr<sup>+</sup> close to the graphite electrode exceed the bulk values, while they also exhibit a minimum at a certain distance from the electrode (Figures 8b,d and Figure 9b). After completion of the discharge process, the mole fraction of LiTFSI close to the graphite electrode is below the bulk value. Consequently, after completion of the first charge/discharge cycle, the electrolyte resistance in the graphite half-cell is below the initial value.



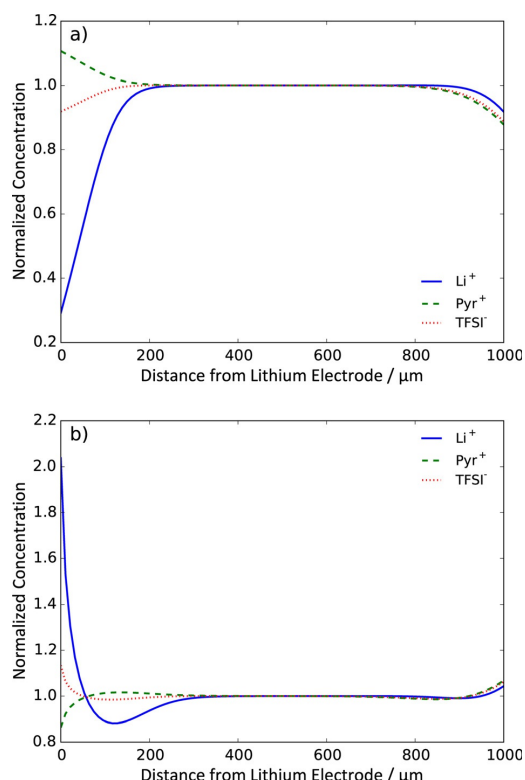
**Figure 8.** Concentration profiles of the three ionic species during the first charging (a,c,e) and the first discharging processes (b,d,f). a,b) Concentration profiles of Li<sup>+</sup>; c,d) concentration profiles of Pyr<sup>+</sup>; e,f) concentration profiles of TFSI<sup>-</sup>.

#### 2.4.2.2. Long-Term Behavior

The electrolyte resistance not only shows systematic changes during a single cycle, but also in subsequent cycles. In particular, the oscillation amplitude of the electrolyte resistance increases over the first cycles and becomes constant after about 20 cycles (Figure 7). These trends are caused by long-term changes of the concentration profiles during charging and discharging.

Figures 11a and b illustrate the mole fraction profiles of LiTFSI over the entire cell at the end of the charging and the

discharging processes, respectively, for selected cycles in comparison with the initial bulk value. The time evolution of the LiTFSI mole fraction profile can be explained as follows: During charging, the concentration of the Li<sup>+</sup> ions close to the electrode is lower than in the bulk, while during discharging, the concentration of Li<sup>+</sup> ions close to the electrode is higher than in the bulk. Consequently, due to the concentration-dependent diffusion coefficient of the Li<sup>+</sup> ions, the Li<sup>+</sup> diffusion is slower during discharging than during charging. Over the first cycles, this leads to an effective transport of LiTFSI from the bulk towards the Li electrode. To illustrate this, we have plotted in



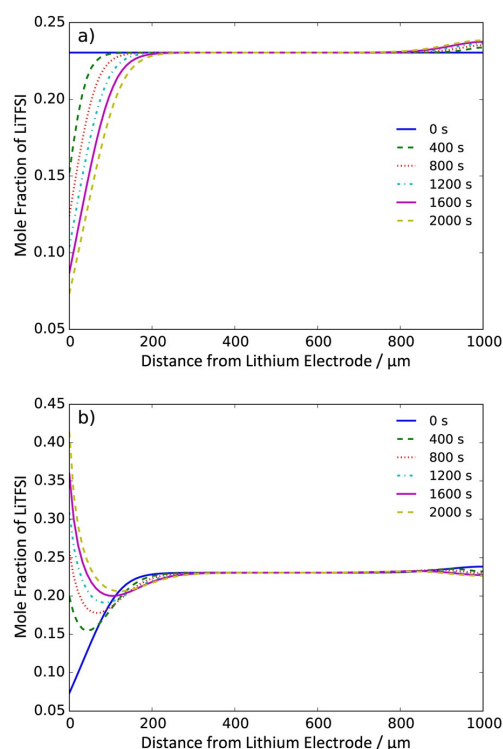
**Figure 9.** Normalized concentration profiles of the three ionic species at the end of a) the first charging and b) the first discharging process.

Figure 11c the time-averaged LiTFSI concentration during the 1st and the 20th charge/discharge cycles. During the 1st cycle, the LiTFSI concentration in the bulk is still close to its initial value, while during the 20th cycle, the LiTFSI concentration in the bulk approaches the blue line. This line represents the time-averaged LiTFSI concentration, if this concentration would be homogeneous over the entire cell. After about 20 cycles, the time-averaged LiTFSI concentration becomes constant, that is, there is no effective transport of LiTFSI anymore in the following cycles.

The time scale  $\tau$  for establishing constant time-averaged concentration profiles can be roughly estimated by assuming that the diffusion distance of the slowest species, in this case the  $\text{Li}^+$  ions, should be about half the electrode spacing  $L$ . This results in Equation (2):

$$\tau \approx \frac{\left(\frac{L}{2}\right)^2}{2D_{\text{Li}^+}} \approx \frac{(500 \mu\text{m})^2}{2 \times 1.43 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}} \approx 87500 \text{ s} \quad (2)$$

The resulting time scale of 87500 s corresponds to approximately 22 simulated cycles. This is in good agreement with the simulations that show stable concentration profiles after approximately 20 cycles (Figures 11a,b).



**Figure 10.** Mole fraction profiles of LiTFSI in the dual-ion cell at different times during the first cycle obtained by FEM simulation. a) Profiles for the first charging process and b) profiles for the first discharging process.

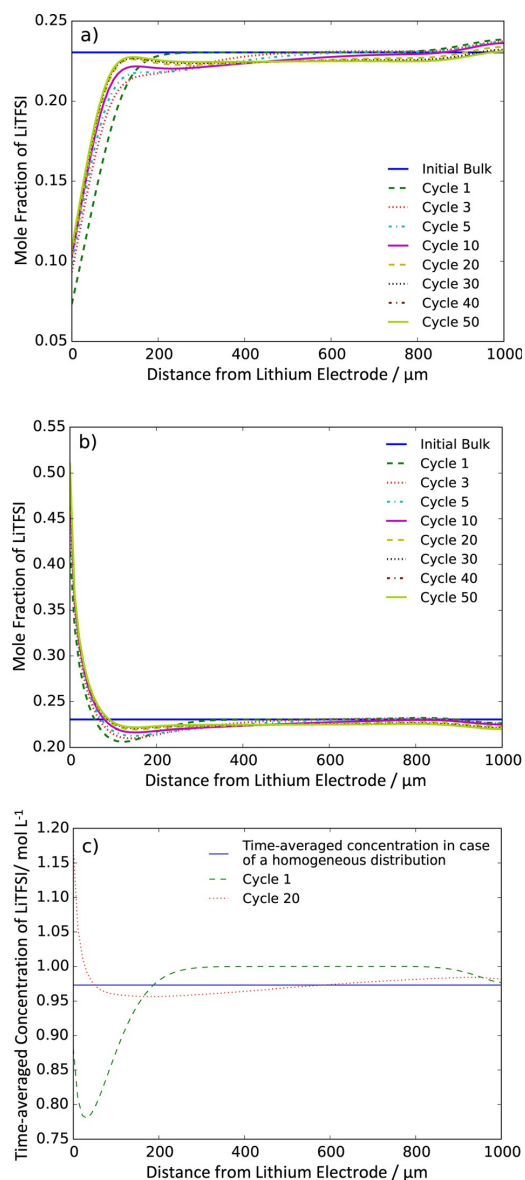
An additional effect is that the minimum concentration of  $\text{Li}^+$  at the end of the charging process and the maximum concentration at the end of the discharging process increase during the first cycles. This leads to a drop of the local conductivity close to the lithium electrode. Due to the exponential dependence of the conductivity on  $x_{\text{LiTFSI}}$  this even overcompensates the increasing conductivity in the bulk region, resulting in an overall increase in resistance between the lithium electrode and the RE (see Figure 7, green line).

The behavior in the graphite half-cell is governed by the decrease of  $x_{\text{LiTFSI}}$  in the bulk region. This also leads to a decrease of the maximal and minimal value of the mole fraction of LiTFSI adjacent to the graphite electrode during charging and discharging, respectively, explaining the decrease of the average electrolyte resistance between the graphite electrode and the RE (Figure 7, red line). The processes described here are visualized in the movies provided as Supporting Information.

### 3. Conclusions

We have investigated changes in the electrolyte resistance in a dual-ion cell utilizing LiTFSI dissolved in  $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI}$  as an electrolyte by means of EIS in two- and three-electrode setups. In





**Figure 11.** Mole fraction profiles of LiTFSI at the end of a) the charging process and b) the discharging process, shown for different cycles during the FEM simulations and c) time-averaged LiTFSI concentration for the 1st and the 20th cycle. The blue line represents the time-averaged LiTFSI concentration, if this concentration was homogeneous over the entire cell.

addition, the changes in the ion-concentration profiles during charging/discharging were studied by means of FEM simulations.

During cycling of the cell, there are periodic changes in the electrolyte resistance. These changes are most pronounced in the lithium half-cell. In this half-cell, the electrolyte resistance drops during charging, since  $\text{Li}^+$  ions are removed by means

of plating, which in turn leads to a transport of  $\text{Pyr}^+$  and  $\text{Li}^+$  ions towards the electrode and of  $\text{TFSI}^-$  ions in the opposite direction. Since the transport of the  $\text{Pyr}^+$  ions is faster than that of the  $\text{Li}^+$  ions, this leads to a drop of the mole fraction of LiTFSI. During discharging, the reverse processes take place, and the electrolyte resistance rises.

Close to the graphite electrode,  $\text{TFSI}^-$  intercalation during charging leads to transport of  $\text{TFSI}^-$  towards the electrode and a transport of  $\text{Pyr}^+$  and  $\text{Li}^+$  towards the bulk electrolyte. Since the transport of the  $\text{Pyr}^+$  ions is faster than the transport of  $\text{Li}^+$  ions, the mole fraction of LiTFSI increases and the electrolyte conductivity drops. As compared to the Li electrode, the changes in the LiTFSI mole fraction and in the electrolyte resistance are weaker.

The concentration profiles at the end of the charging and discharging processes show a time evolution during the first 20 cycles. This time evolution causes an increase in the oscillation amplitude of the overall electrolyte resistance. The electrolyte resistance even rises above the initial value, although the overall amount of LiTFSI never rises above the initial value. The time to reach stable concentration profiles at the end of charging and discharging processes is governed by the diffusion of the slowest species, namely the  $\text{Li}^+$  ions.

Overall, the experimental results and the FEM simulations are in good qualitative agreement. However, the experimental data shows irreversible processes in the first cycle. This manifests in a sudden increase of the electrolyte resistance between the graphite electrode and the RE. Possible origins of this effect are the formation of a  $\text{Al(TFSI)}_3$  passivation layer on the aluminum current collector and the oxidation of  $\text{Pyr}^+$  cations at the current collector before the passivation is completed.

## Experimental Section

### Electrolyte Conductivity

The concentration-dependent electrolyte conductivity was obtained by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for solutions of LiTFSI (Sigma-Aldrich, purity: 99.95%) in  $\text{Pyr}_{1.4}\text{TFSI}$  with different LiTFSI concentrations. The RTIL was synthesized and purified by Passerini et al. by means of a method described in<sup>[38,50]</sup> and was dried at a pressure of  $10^{-6}$  mbar at elevated temperatures of 50–80 °C. The water content of the RTIL was less than 15 ppm as measured by Karl-Fischer titration (Mettler-Toledo, C20 Coulometric Karl-Fischer-Titrator).

The electrochemical setup for the conductivity measurements consisted of the Microcell HC basic package with the cell type TSC 70 closed (rho instruments). This setup was connected to an Alpha high-performance impedance analyzer combined with a POTGAL 10 V/15 A electrochemical interface (both Novocontrol Technologies). All measurements were carried out at 30 °C in a frequency range from 1 MHz to 1 Hz. The cell constant was obtained using a conductivity solution HI 70031 (HANNA instruments) with a conductivity of  $1.548 \text{ mS cm}^{-1}$  at 30 °C.

### Dual-Ion Cell Preparation and Electrochemical Tests

For the fabrication of the cathode slurry, a solution of 2.5 wt% sodium carboxymethyl-cellulose (CMC, Walocel CRT 2000 PA, BIO-

GRUND GmbH) in de-ionized water was prepared, and carbon black and graphite were dispersed by means of magnetic stirring and subsequently using an ULTRA-TURRAX TP 18/10. The final slurry contained 90 wt% of synthetic graphite C-ENERGY KS6L (TIMCAL), 5 wt% of carbon black C-ENERGY SUPER C65 (TIMCAL) and 5 wt% of CMC as binder. The slurry was cast onto aluminum foil using the standard doctor-blade technique resulting in electrode tapes with an average loading of  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ . Disk electrodes with a diameter of 12 mm were cut from the electrode tape and dried for 24 h at  $80^\circ\text{C}$  under a diffusion-pump vacuum. The electrolyte was prepared by dissolving LiTFSI in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI in a molar ratio LiTFSI:Pyr<sub>1,4</sub>TFSI of 1:3.34 ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Electrochemical cells were assembled in an argon-filled glove box (UniLab, MBraun), and the measurements were performed in two- and three-electrode setup in a TSC battery cell (rhd instruments). As anode material, high-purity metallic lithium foil (Chemetall) was used. The electrodes were separated by four layers of glass micro-fiber filter (Whatman, grade GF/A) soaked with 70  $\mu\text{L}$  of the electrolyte. As reference electrode (RE) a silver grid (GoodFellow) was placed centered between the electrodes. The cell is illustrated in Figure 12. After its assembly, the cell was equilibrated at room temperature for 24 h. The temperature during all measurements was kept constant at  $30^\circ\text{C}$  using the electrochemical measurement system Microcell HC (rhd instruments).

Galvanostatic cycling was performed by means of a Multi Autolab M101 (Metrohm) at  $50 \text{ mA g}^{-1}$  between 3.4 V and 4.9 V in a two-electrode setup.

Potentiostatic EIS measurements during galvanostatic cycling (charging rate  $50 \text{ mA g}^{-1}$ ) were carried out on an electrochemical workstation Zennium (Zahner). The galvanostatic cycling was performed in two-electrode setup. For potentiostatic EIS, the cycling was interrupted at specific potentials. The cell was then held at this potential for 2 h before the EIS measurement was started. The measurements were performed in a frequency range from 100 kHz to 100 mHz using an AC amplitude of 12.5 mV. A home-made connection switch was used to automatically change between two-

electrode setup during the galvanostatic cycling and two-/three-electrode setups during the EIS measurements.

Galvanostatic EIS was performed in time intervals of 300 s during galvanostatic cycling (charging rate  $50 \text{ mA g}^{-1}$ ) in a frequency range from 100 kHz to 1 kHz with an AC current amplitude of 10  $\mu\text{A}$ . The applied DC current was kept at  $50 \text{ mA g}^{-1}$ . EIS measurements in two- and three-electrode setups were performed fully automated by using the homemade connection switch.

All impedance spectra were analyzed using the software suite "RelaxIS 3 - Impedance Spectrum Analysis" (rhd instruments).

### FEM Simulations

One-dimensional FEM simulations were carried out using COMSOL Multiphysics 5.0. The electrodes were modeled as ideal flat with an electrode spacing of 1.0 mm. The charging and discharging time was set to 2000 s, which is a typical charging time for the given charging current of  $50 \text{ mA g}^{-1}$ . The current density was set to a value of  $130.5 \mu\text{A cm}^{-2}$  which is the value used for the cell investigated by means of galvanostatic EIS.

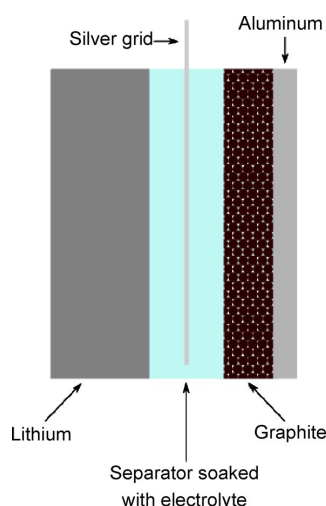
The faradaic reactions at the lithium and the graphite electrode, respectively, were simulated by using Butler-Volmer kinetics with fast electron transfer at the electrodes. Consequently, the local Nernst equation was fulfilled during the simulations.

The ion transport and the time evolution of the ion concentration profiles were simulated by solving the Nernst-Planck equation for each ionic species. Concentration-dependent self-diffusion coefficients were adopted from Ref. [49] ( $D_{\text{Li}^+} = -1.81 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} + 9.22 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-x_{\text{LiTFSI}}/0.134)$ ;  $D_{\text{TFSI}^-} = -1.03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} + 1.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-x_{\text{LiTFSI}}/0.172)$ ;  $D_{\text{Pyr}^+} = -2.68 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} + 1.58 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-x_{\text{LiTFSI}}/0.248)$ ). These self-diffusion coefficients were obtained by means of pulsed field-gradient NMR (PFG-NMR). We note that due to the fast molecular exchange in liquids, these diffusion coefficients are weighted averages over single ions, ion pairs and clusters, in which the particular ion is contained. The thermodynamic factor and the Haven ratio were set to unity.

The experimental ionic conductivity data of the Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI mixtures presented in subsection 2.1 were then used as input parameters for calculating local conductivity/resistivity values along the ion concentration profiles. The overall electrolyte resistance in the lithium and graphite half-cell were then calculated by integrating over the local resistivity profiles.

### Acknowledgements

We thank Prof. Stefano Passerini (Helmholtz Institute for Electrochemical Energy Storage, Ulm) for providing the ionic liquid Pyr<sub>1,4</sub>TFSI in high purity. Furthermore, we thank Chemetall for providing high-purity lithium foil and Timcal for providing the graphite and carbon black. We also thank Bioground GmbH for providing sodium carboxymethylcellulose.



**Figure 12.** Electrochemical cell used for the measurements of the dual-ion cell.

[1] E. Peled, A. Gorenstein, M. Segal, Y. Sternberg, *J. Power Sources* **1989**, 26, 269–271.

- [2] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2013**, 231, 153–162.
- [3] S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1135–1143.
- [4] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2193–2203.
- [5] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 579–585.
- [6] B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. P. Fellner, S. J. Rodrigues, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A50.
- [7] T. Zhang, H. Zhou, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1817.
- [8] Y. Cao, L. Xiao, M. L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L. V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3783–3787.
- [9] B. L. Ellis, L. F. Nazar, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, 16, 168–177.
- [10] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 710–721.
- [11] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 947–958.
- [12] J. Guo, Y. Xu, C. Wang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4288–4294.
- [13] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6026–6030.
- [14] J. Xiao, D. Mei, X. Li, W. Xu, D. Wang, G. L. Graff, W. D. Bennett, Z. Nie, L. V. Saraf, I. A. Aksay, J. Liu, J.-G. Zhang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 5071–5078.
- [15] X.-h. Yang, P. He, Y.-y. Xia, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1127–1130.
- [16] S. Komaba, T. Itabashi, B. Kaplan, H. Groult, N. Kumagai, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 962–966.
- [17] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L4.
- [18] S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, P. Adelhelm, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3342.
- [19] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1245.
- [20] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 238, 1–50.
- [21] F. P. McCullough, A. Levine, R. V. Snelgrove, 4830938, **1989**.
- [22] F. P. McCullough, A. F. Beale, 4865931, **1989**.
- [23] J. A. Seel, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 892–898.
- [24] R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, L73–L76.
- [25] T. Ishihara, Y. Yokoyama, F. Kozono, H. Hayashi, *J. Power Sources* **2011**, 196, 6956–6959.
- [26] M. Noel, R. Santhanam, *J. Power Sources* **1998**, 72, 53–65.
- [27] T. Ishihara, M. Koga, H. Matsumoto, M. Yoshio, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, A74.
- [28] T. Placke, P. Bieker, S. F. Lux, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **2012**, 226, 391–407.
- [29] T. Placke, O. Fromm, S. F. Lux, P. Bieker, S. Rothermel, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1755–A1765.
- [30] A. Foelske-Schmitz, P. W. Ruch, R. Kötz, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, 182, 57–62.
- [31] X. Zhang, N. Sukpirom, M. M. Lerner, *Mater. Res. Bull.* **1999**, 34, 363–372.
- [32] I. A. Udod, *Synth. Met.* **1997**, 88, 127–131.
- [33] J. R. Dahn, J. A. Seel, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 892.
- [34] J. A. Read, A. V. Cresce, M. H. Ervin, K. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 617.
- [35] J. A. Read, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 8438–8446.
- [36] R. Santhanam, M. Noel, *J. Power Sources* **1995**, 56, 101–105.
- [37] R. Santhanam, M. Noel, *J. Power Sources* **1997**, 66, 47–54.
- [38] G. B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 1300–1307.
- [39] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 1475.
- [40] A. K. Thapa, G. Park, H. Nakamura, T. Ishihara, N. Moriyama, T. Kawamura, H. Wang, M. Yoshio, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7305–7309.
- [41] N. Gunawardhana, G.-J. Park, N. Dimov, A. K. Thapa, H. Nakamura, H. Wang, T. Ishihara, M. Yoshio, *J. Power Sources* **2011**, 196, 7886–7890.
- [42] N. Gunawardhana, G.-J. Park, A. K. Thapa, N. Dimov, M. Sasidharan, H. Nakamura, M. Yoshio, *J. Power Sources* **2012**, 203, 257–261.
- [43] Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, S.-I. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 13028–13032.
- [44] S. Duluard, J. Grondin, J.-L. Bruneel, I. Pianet, A. Grélaud, G. Campet, M.-H. Delville, J.-C. Lassègues, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 627–632.
- [45] O. Borodin, G. D. Smith, W. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16879–16886.
- [46] T. Méndez-Morales, J. Carrete, S. Bouzón-Capelo, M. Pérez-Rodríguez, Ó. Cabeza, L. J. Gallego, L. M. Varela, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 3207–3220.
- [47] G. Schmuelling, T. Placke, R. Kloepsch, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *J. Power Sources* **2013**, 239, 563–571.
- [48] R.-S. Kühnel, M. Lübke, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources* **2012**, 214, 178–184.
- [49] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12985–12990.
- [50] G. B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A1685.

Manuscript received: July 28, 2015

Accepted Article published: September 11, 2015

Final Article published: October 6, 2015



## Request for Permission to Reproduce or Re-Publish ECS Material

Please fax this form to: The Electrochemical Society (ECS), Attn: Permissions Requests, 1.609.730.0629.  
You may also e-mail your request to: [copyright@electrochem.org](mailto:copyright@electrochem.org). Include all the information as required on this form. Please allow 3-7 days for your request to be processed.

I am preparing a (choose one): ☐ paper ☐ chapter ☐ book ☒ thesis

entitled: Dual-Ionen-Zellen basierend auf der Interkalation von Bis(trifluoromethansulfonyl)imid in Graphit

to be published by: \_\_\_\_\_

in an upcoming publication entitled: \_\_\_\_\_

I request permission to use the following material in the publication noted above, and request nonexclusive rights for all subsequent editions and in all foreign language translations for distribution throughout the world.

**Description of material to be used**—Indicate what material you wish to use (figures, tables, text, etc.) and give the full bibliographic reference for the source publication. You may attach a separate list, organized by ECS title.

Full article including translation: \_\_\_\_\_

Journal of The Electrochemical Society, 163 (5) A714-A721 (2016)

"Li+ Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances"

Signature: Marco Balabajew Digital unterschrieben von Marco Balabajew  
Datum: 2016.04.20 12:36:17 +02'00' Date: 20.04.2016

Name: Marco Balabajew

Address: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Telephone: +49 6421 28 22318

Fax: \_\_\_\_\_

E-mail: marco.balabajew@chemie.uni-marburg.de

Permission is granted to include the above-referenced paper in your thesis, provided that you obtain permission of the other individual authors. In the thesis, please acknowledge the authors and the citation given above, and include the words: "Reproduced by permission of ECS — The Electrochemical Society."

April 20, 2016

Date

Annie Goedkoop

Annie Goedkoop, Director of Publications Production



## Li<sup>+</sup> Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances

F. Wohde,<sup>z</sup> M. Balabajew, and B. Roling

Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

The Li<sup>+</sup> transference numbers of three different liquid electrolytes for Li-ion batteries were measured in a symmetrical Li | electrolyte | Li cell by means of very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS). The electrolytes were: (i) The standard battery electrolyte LP30; (ii) an equimolar mixture of tetraglyme (G4) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI); (iii) Li-TFSI dissolved in the ionic liquid 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI). We found that the Li<sup>+</sup> transference numbers of the two electrolytes LP30 and G4/Li-TFSI are much smaller than the Li<sup>+</sup> transport numbers  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  obtained from pulsed-field gradient NMR measurements. On the other hand, in the case of BMP-TFSI/Li-TFSI, the values for  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  are more similar. In order to rationalize the large differences between  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  found for LP30 and G4/Li-TFSI, we combined the Onsager reciprocal relations with linear response theory, and we derived expressions for  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ , which take into account all correlations between ionic movements in the electrolyte. Thereby, we show that  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  can be considerably smaller than  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ , if strong directional correlations exist between the movements of cations and anions. Finally, we discuss differences in Li<sup>+</sup> transference numbers obtained by VLF-IS and by potentiostatic polarization measurements.  
© 2016 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0811605jes] All rights reserved.

Manuscript submitted November 4, 2015; revised manuscript received December 22, 2015. Published February 5, 2016.

Liquid electrolytes based on carbonates, glymes or ionic liquids (IL) are of considerable interest for various applications in electrochemistry, e.g. for electrodeposition,<sup>1</sup> for corrosion inhibition,<sup>2</sup> for supercapacitors,<sup>3</sup> for dye-sensitized solar cells<sup>4</sup> and for lithium-ion batteries.<sup>5</sup> In the case of lithium-ion batteries, the transport properties of the Li<sup>+</sup> ions under the influence of electric potential gradients and concentration gradients play an important role for the battery performance.<sup>6</sup> In order to assess these transport properties, transport numbers and transference numbers of Li<sup>+</sup> ions have been measured by means of different experimental techniques.<sup>6–10</sup> By using pulsed field-gradient NMR measurements (PFG-NMR), the averaged self-diffusion coefficient of the Li<sup>+</sup> ions and of the other ionic species in an electrolyte were determined. Due to the fast molecular exchange in liquids, these diffusion coefficients are weighted averages over single ions, ion pairs and clusters, in which the particular ion is contained. These self-diffusion coefficients were then used to calculate transport numbers. For instance, in the case of the standard Li-ion battery electrolytes containing Li<sup>+</sup> cations and PF<sub>6</sub><sup>−</sup> anions dissolved in organic carbonates, the Li<sup>+</sup> transport number can be written as:  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = D_{\text{Li}^+} / (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})$  with  $D_{\text{Li}^+}$  and  $D_{\text{PF}_6^-}$  denoting the averaged self-diffusion coefficients of Li<sup>+</sup> ions and PF<sub>6</sub><sup>−</sup> anions, respectively.<sup>11</sup> On the other hand, the transference number of an ion species is defined as the fraction of the total ionic current  $I_{\text{total}}$  carried by the respective ionic species. Thus, in the case of Li<sup>+</sup> ions, we have  $t_{\text{Li}^+} = I_{\text{Li}^+} / I_{\text{total}}$  with  $I_{\text{Li}^+}$  standing for the current carried by the Li<sup>+</sup> ions. In general, the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  and the transference number  $t_{\text{Li}^+}$  are not identical.<sup>9,12</sup>

One common method for obtaining information about Li<sup>+</sup> transference numbers are potentiostatic polarization (PP) experiments. In this method, the electrolyte is placed between two reversible Li electrodes, and the initial current carried by all ions and the stationary current carried exclusively by the Li<sup>+</sup> ions are measured.<sup>6,10,13,14</sup> In this case, a transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  can be defined by the ratio of the two currents, if no other cell resistances are relevant. However, since Li | electrolyte interfacial resistances (e.g. due to the formation of a solid electrolyte interface) usually exert an influence on both the initial and the stationary current, the interfacial resistance has to be measured in a separate experiment by means of impedance spectroscopy. A correction with respect to the interfacial resistance then results in the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ . In the case of standard battery electrolytes with LiPF<sub>6</sub> dissolved in organic carbonates,  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$

values in the range between 0.3 and 0.4 have been reported, which are similar to the respective  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  values.<sup>6</sup>

Newman and coworkers used a Maxwell-Stefan diffusion approach to relate the currents measured in a PP experiment to a Li<sup>+</sup> transference number, which is defined relative to the solvent velocity.<sup>14,15</sup> It was shown that for concentrated liquid electrolytes as well as for polymer electrolytes, this transference number is not identical to  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and can become even negative. The work of Newman and coworkers demonstrated that concentration-dependent measurements of the Li<sup>+</sup> transference number provide valuable insights into the transport properties of non-ideal electrolytes.

Although PP measurements are a well-established method, there are two critical points when applying this method: (i) The “initial current” depends on the time interval the potentiostat takes to measure the first current data point after switching on the dc voltage  $V_{\text{dc}}$ . Consequently, the influence of different cell resistances on the “initial current” has to be checked carefully. (ii) It has to be verified that the current measured on long time scale is the stationary Li<sup>+</sup> ion current and is not influenced by slow processes in the cell, which are not related to Li<sup>+</sup> transport.

An alternative method is very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS) on a symmetrical Li | electrolyte | Li cell. Transference number measurements using this method are scarce.<sup>16–18</sup> When the frequency range extends from MHz to mHz or sub-mHz, different contributions to the cell impedance, such as the total electrolyte resistance, Li | electrolyte interfacial impedances and the Li<sup>+</sup> diffusion impedance can be clearly distinguished. The low-frequency limit has to be chosen in a way that the Li<sup>+</sup> diffusion impedance, caused by the formation of a diffusion layer across the entire bulk of the electrolyte, can be determined in a reliable fashion. If slow processes in the cell take place causing instationary currents, this can be easily detected via a Kramers-Kronig check of the impedance spectra.<sup>19–21</sup>

In order to apply VLF-IS to different liquid Li<sup>+</sup> electrolytes, we have constructed a novel sample cell, which allows for a very precise control of the distance between the two Li electrodes without using a separator. Consequently, our values for the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  are not influenced by the porous structure of a separator. For each electrolyte, impedance spectra were taken at different electrode distances in order to verify that the low-frequency diffusion impedance shows the correct dependence on the electrolyte thickness. The electrode distances were typically chosen between 100 μm and 1 mm.

The method was applied to three different electrolytes: (i) The standard battery electrolyte LP30 with 1 mol/L Li-PF<sub>6</sub> dissolved in EC/DMC (1:1 wt.-%). (ii) An equimolar mixture of tetraglyme

<sup>z</sup>E-mail: wohdefa@staff.uni-marburg.de

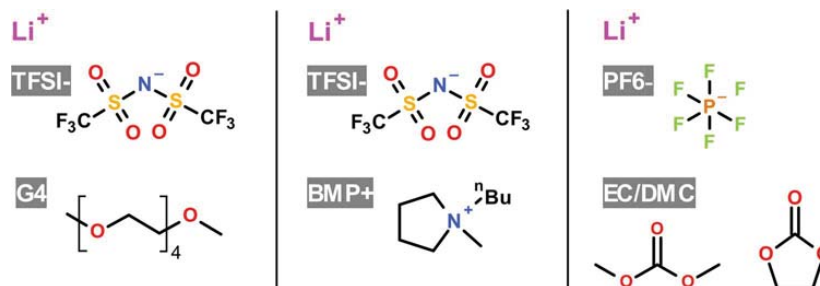


Figure 1. Chemical structures of the studied electrolytes.

(G4) and the lithium salt lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI). This type of electrolyte was extensively studied by Watanabe and coworkers<sup>7,22,23</sup> and was called “solvate ionic liquid.” (iii) A binary mixture of the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI) and the Lithium salt Li-TFSI. The  $\text{Li}^+$  transport numbers of these electrolytes are well established: (i)  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.39 - 0.47$ ,<sup>24–26</sup> (ii)  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.52$ ,<sup>22</sup> and (iii)  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$ .<sup>27</sup>

Here we report that in the case of the electrolyte (i) and (ii), the transference numbers  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  are much smaller than the transport numbers  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ , while more similar values for  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  are observed for electrolyte (iii). In order to rationalize the strong discrepancies between  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  for electrolytes (i) and (ii) we combine the Onsager reciprocal relations for ion diffusion and migration with linear response theory, and we derive a general expression for  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ , which takes into account all correlations between the ionic movements. We show that  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  can be considerably smaller than  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ , if strong  $\text{Li}^+$ -anion interactions lead to preferential movements of cations and anions into the same direction.

### Experimental

**$\text{Li}^+$  electrolytes.**—The chemical structures of the  $\text{Li}^+$  electrolytes investigated in this work are sketched in Fig. 1. LP30 was purchased from Merck, consisting of 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  in a mixture of ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 wt.-% EC/DMC). Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI) and tetraglyme (G4) were purchased from Sigma-Aldrich (>99.0%). 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide (BMP-TFSI) was purchased from IoLiTec (Ionic Liquids Technologies) in high purity (99.5%). All chemicals, except LP30 and pure G4, were dried in high vacuum and at moderate temperatures ( $10^{-6}$  mbar; 80–100°C) for at least 24 h. Prior to use of G4, the solvent was flushed with dry argon, degassed carefully in vacuum, and dried with a molecular sieve (3 Å).

The electrolytes G4/Li-TFSI and BMP-TFSI/Li-TFSI were prepared by heating G4 and BMP-TFSI, respectively, up to 100°C, dissolving Li-TFSI, and stirring for 24–48 h, until a homogeneous mixture was obtained. All preparation steps were carried out inside an Ar-filled glove box (Unilab LMF from MBraun) with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$  content below 1 ppm. Subsequently, the drying in vacuum ( $10^{-6}$  mbar; 80–100°C) was done for the mixture G4/Li-TFSI. According to our experience,<sup>28</sup> the residual water content of mixtures prepared in

this way is below 20–25 ppm, the detection limit of the Karl-Fischer titration. The mixtures were then stored within this glove box.

The compositions of all mixtures are written as follows:

$$(1 - x) \cdot \text{Li-PF}_6 + x \cdot \text{EC/DMC}$$

$$(1 - x) \cdot \text{Li-TFSI} + x \cdot \text{G4}$$

$$(1 - x) \cdot \text{Li-TFSI} + x \cdot \text{BMP-TFSI}$$

The stoichiometric coefficients  $x$  are given in Table I. Taking into account the density of the mixtures,  $\rho$ , the Li salt concentrations in the solvents G4, EC/DMC and BMP-TFSI are given by:

$$c_{\text{Li salt}} = \frac{(1 - x) \cdot \rho}{(1 - x) \cdot M_{\text{Li salt}} + x \cdot M_{\text{solvent}}} \quad [1]$$

**Ionic conductivity.**—Ionic conductivity measurements on all electrolytes were carried out by means of a closed TSC 1600 liquid sample cell (rhd instruments). A two-electrode setup was used with polished platinum working and counter electrodes. The sample cell was filled with about 0.1 mL electrolyte and thermostated in a range from –30°C to 100°C for G4/Li-TFSI and BMP-TFSI/Li-TFSI and in a range from 30°C to 60°C for LP30, respectively by means of a Eurotherm 2416 temperature controller. The accuracy of the temperature was  $\pm 0.1$  K. Impedance measurements were carried out using an Alpha-A impedance analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a POT/GAL 30V 2A interface. The impedance spectra were taken in a frequency range from 1 MHz to 1 Hz with an ac voltage amplitude of 10 mV<sub>rms</sub>. The cell constant was determined by means of a 0.1 mol/L KCl standard solution from HANNA Instruments ( $K_{\text{cell}} = 55.3 \text{ cm}^{-1}$ ). The software WinDETA was used for controlling the experiments. The fitting of impedance spectra was carried out by means of the RelaxIS software (rhd instruments) using an equivalent circuit with a resistance representing the bulk ion transport in series with a constant phase element (CPE) representing electrode polarization.

**Very-low-frequency impedance.**—For the very-low-frequency impedance measurements, a novel sample cell was constructed, see Fig. 2. Herein, the distance  $d$  between two flattened Li metal electrodes could be adjusted from electrical contact up to 6 mm. The electrode distance was typically chosen between 100  $\mu\text{m}$  and 1 mm with an accuracy of about 10  $\mu\text{m}$ . The precise distance control was

Table I. Stoichiometric coefficients and Li salt concentrations of the electrolytes.

Electrolyte	Solvent	Li salt	Stoichiometric Coefficient $x$	Salt Concentration $c_{\text{Li salt}}/\text{mol L}^{-1}$
EC/DMC/Li-PF <sub>6</sub> (LP30)	EC/DMC	Li-PF <sub>6</sub>	0.92	1.00
G4/Li-TFSI (solvate ionic liquid)	Tetraglyme	Li-TFSI	0.50	2.75
BMP-TFSI/Li-TFSI (binary mixture)	BMP-TFSI	Li-TFSI	0.63	1.49

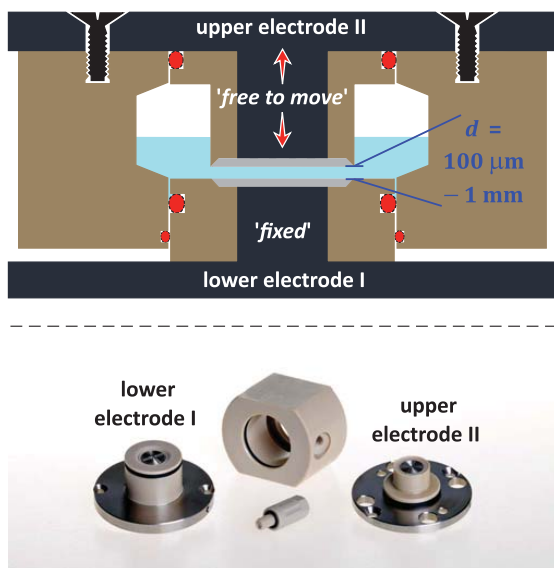


Figure 2. Top: Schematic of the symmetrical Li | electrolyte | Li cell; Bottom: Photo of the sample cell used for VLF-impedance measurements.

verified by measuring the capacitance of the empty cell before filling in the electrolyte. The VLF-IS measurements were carried out in a frequency range from 1 MHz to 0.1 mHz by using an Alpha-A impedance Analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a ZG2 interface and a Quatro Cryosystem ( $\pm 0.1$  K). The ac amplitude was set to 1–2 mV<sub>rms</sub>. This very small amplitude was used to ensure a linear response as well as very small concentration gradients in order to avoid convection effects. The software WinDETA was used for controlling the experiments.

After filling the cell with the electrolyte, impedance spectra in an intermediate frequency range from 1 MHz to about 0.1 Hz were taken continuously in order to monitor the Li | electrolyte interfacial impedance. Typically after 24–48 h, the interfacial impedance became constant, so that the VLF-IS measurement could be started.

The fitting of the impedance spectra was done by means of the RelaxIS software (rhd instruments) using the equivalent circuit shown in Fig. 3. Here,  $L$  represents the cable inductances, while  $R_{\text{bulk}}$  is the bulk ion transport resistance. The two serial  $R||\text{CPE}$  elements represent the interfacial impedances. The overall interfacial resistance  $R_{\text{interface}}$  is given by the sum of the charge transfer resistance  $R_{\text{CT}}$  and the solid electrolyte interphase (SEI) resistance  $R_{\text{SEI}}$ . A Warburg-short element  $Ws$  represents the diffusion impedance caused by the

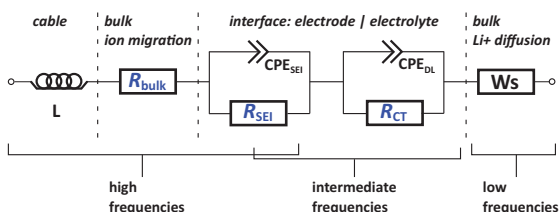


Figure 3. Equivalent circuit used for fitting of the very-low-frequency impedance spectra of the symmetrical Li | electrolyte | Li cell.

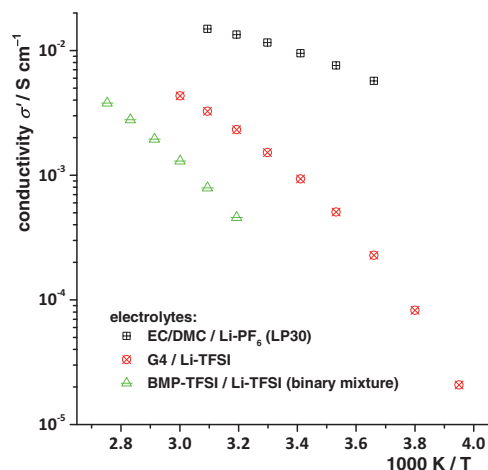


Figure 4. Arrhenius plot of ionic conductivity of the three electrolytes.

formation of a diffusion layer across the bulk of the electrolyte:

$$\hat{Z}_{Ws}(\omega) = R_{\text{diffusion}} \cdot \frac{\tanh[(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha]}{(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha} \quad [2]$$

Here,  $R_{\text{diffusion}}$  denotes the diffusion resistance,  $\omega$  denotes the angular frequency,  $j$  the imaginary unit,  $\tau$  a characteristic time for establishing stationary diffusion profiles across the electrolyte, while  $\alpha$  is a characteristic exponent. In the ideal case with  $\alpha = 0.5$ , the time  $\tau$  can be written as

$$\tau = \frac{d^2}{4 \cdot D_{\text{salt}}} \quad [3]$$

with  $D_{\text{salt}}$  denoting the salt diffusion coefficient.<sup>29,30</sup>

## Results

**Conductivity measurements.**—Results for the total ionic conductivity of all electrolytes are shown in an Arrhenius plot in Fig. 4. LP30 exhibits the highest ionic conductivity, while the binary mixture BMP-TFSI/Li-TFSI exhibits the lowest conductivity.

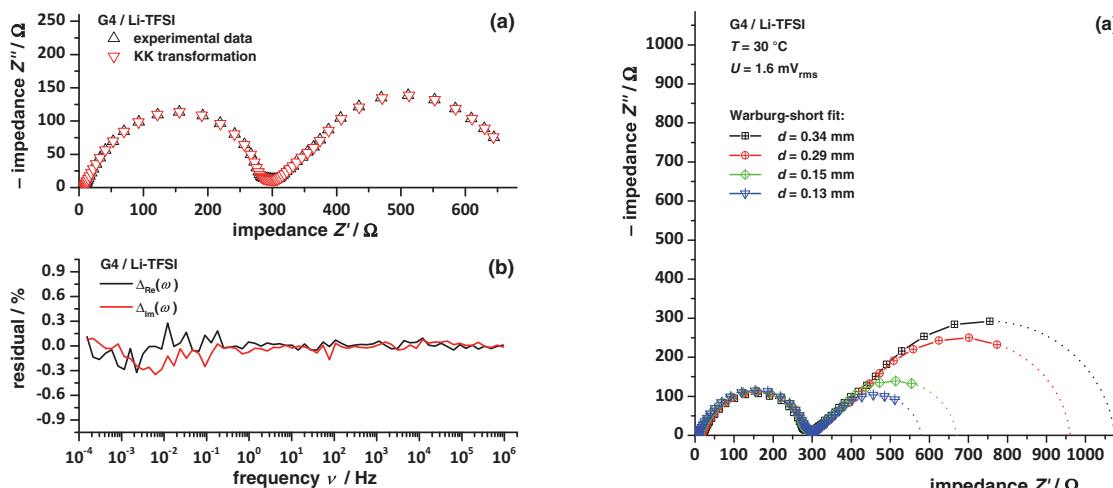
**Very-low-frequency impedance spectra.**—After taking a very-low-frequency impedance spectrum in a symmetrical Li | electrolyte | Li cell configuration, a Kramers-Kronig transformation test was carried out. For this test, the software Lin-KK (KIT) was used.<sup>19,21</sup> This software transforms the measured real part of the impedance into the imaginary part and vice versa, and compares the calculated data to the measured data. Residuals are defined as the relative deviation between the calculated Kramers-Kronig impedances  $\hat{Z}_{KK}(\omega)$  and the measured impedances  $\hat{Z}(\omega)$ :

$$\Delta_{\text{Re}}(\omega) = \frac{Z'_{KK}(\omega) - Z'(\omega)}{|Z_{KK}(\omega)|} \quad [4]$$

$$\Delta_{\text{Im}}(\omega) = \frac{Z''_{KK}(\omega) - Z''(\omega)}{|Z_{KK}(\omega)|} \quad [5]$$

Fig. 5a shows a comparison of the measured with the calculated  $Z''$  data in a Nyquist plot. The good agreement shows that instationarities in the cell during the recording of the VLF impedance spectrum were negligible. In Fig. 5b, the residuals are plotted versus frequency. The deviations are below 1% in the frequency range from 1 MHz down to 0.109 mHz.

The electrode distance  $d$  was calculated from the bulk resistance  $R_{\text{bulk}}$  obtained from the fit of the VLF-IS and from the specific



**Figure 5.** Kramers-Kronig transformation test of the very-low-frequency impedance spectra obtained for the electrolyte G4/Li-TFSI. (a) Nyquist plot of experimental data and Kramers-Kronig transformed data; and (b) frequency-dependent residuals.

ionic conductivity  $\sigma$  determined independently (Conductivity measurements section). Fig. 6a shows a representative VLF impedance spectrum obtained for the G4/Li-TFSI electrolyte at different electrode distances between 130  $\mu\text{m}$  and 330  $\mu\text{m}$ . A high-frequency semicircle due to interfacial impedances (SEI and charge transfer) and a low-frequency diffusion impedance are clearly detectable. In Fig. 6b, we plot the resistances  $R_{\text{interface}}$  and  $R_{\text{diffusion}}$  versus the electrode distance  $d$ . While  $R_{\text{interface}}$  is independent of  $d$ , the diffusion resistance  $R_{\text{diffusion}}$  shows the expected linear dependence on  $d$ . Fig. 6c proves that the time  $\tau$  shows a quadratic dependence on  $d$ , as expected from Eq. 3. The values obtained for  $R_{\text{bulk}}$  and  $R_{\text{diffusion}}$  were then used to calculate the transference number of the  $\text{Li}^+$  ions,  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ , according to:

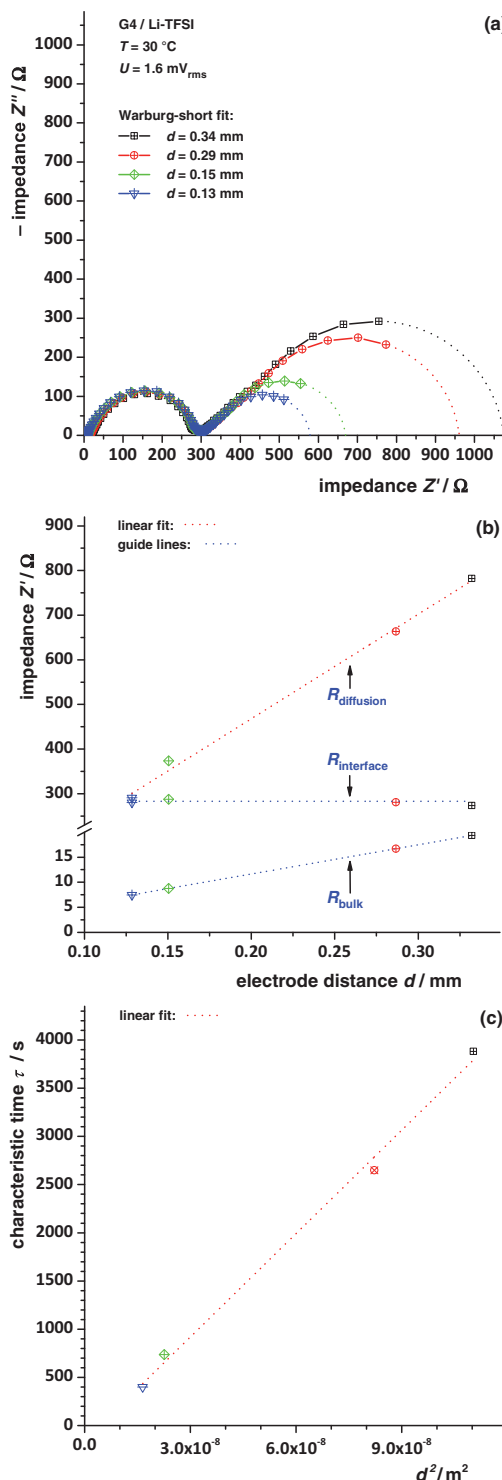
$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{R_{\text{bulk}}}{R_{\text{bulk}} + R_{\text{diffusion}}} \quad [6]$$

The justification for using this equation will be given in the Discussion section.

In the case of G4/Li-TFSI, we obtain a value of  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = 0.025$ , which is much lower than the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.52$ . In Table II, we compare  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  for all electrolytes. In the case of LP30, the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  is in the range of 0.05–0.07, while the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  is in the range of 0.4. In the case of the IL-based electrolyte BMP-TFSI/Li-TFSI, the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  is in the range of 0.05–0.06, which is only a factor of about 2.5 lower than the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$ . Thus, we state that in particular for the two electrolytes G4/Li-TFSI and LP30, there is a strong difference between the transference number and the transport number of the  $\text{Li}^+$  ions.

### Discussion

**Combination of Onsager reciprocal relations with linear response theory for calculating ion fluxes and  $\text{Li}^+$  transference numbers.**—In the following, we use the Onsager reciprocal relations for calculating the ion fluxes in an electrolyte with only two types of univalent mobile ions in a neutral solvent. We assume that the driving forces for the ion fluxes are the electrochemical potential gradients of the cations,  $d\tilde{\mu}_+/dx$ , and of the anions,  $d\tilde{\mu}_-/dx$ . In this case, the



**Figure 6.** (a) VLF impedance spectra of G4/Li-TFSI at different electrode distances  $d$ ; (b) Plot of resistances  $R_{\text{bulk}}$ ,  $R_{\text{interface}}$ ,  $R_{\text{diffusion}}$  versus electrode distance  $d$ ; and (c) Plot of fit parameter  $\tau$  versus  $d^2$ .

**Table II.** Fit parameters  $R_{\text{bulk}}$ ,  $R_{\text{interface}}$ ,  $R_{\text{diffusion}}$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ; transference numbers  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  and transport numbers  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ . The relative error of the transference number is in the range of 10%.

Electrolyte	T/°C	d/mm	Resistances/ $\Omega$			$\tau$ /s	$\alpha$	Transference Numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$	Transport Numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$
			$R_{\text{bulk}}$	$R_{\text{interface}}$	$R_{\text{diffusion}}$				
EC/DMC/Li-PF <sub>6</sub> (LP30)	30	0.70	5.3	464	75	994	0.29	0.071	0.39 <sup>24</sup>
	30	0.71	5.4	435	77	874	0.31	0.061	0.41 <sup>25</sup>
	30	0.94	7.2	888	126	1226	0.30	0.057	0.47 <sup>26</sup>
G4/Li-TFSI (solvate ionic liquid)	30	0.13	7.5	291	280	400	0.46	0.026	0.52 <sup>22</sup>
	30	0.15	8.8	287	374	737	0.46	0.023	-
	30	0.29	16.7	281	663	2648	0.46	0.025	-
	30	0.33	19.3	274	782	3883	0.46	0.024	-
BMP-TFSI/Li-TFSI (binary mixture)	60	0.34	23.2	165	486	1501	0.40	0.048	0.13 <sup>27</sup>
	60	0.56	38.3	408	628	1700	0.49	0.061	-
	60	0.62	41.9	449	678	1891	0.48	0.062	-

<sup>a</sup>PFG-NMR measurements were carried out at 20°C.

molar flux of the cations,  $J_+$ , and of the anions,  $J_-$ , can be written as:

$$J_+ = - \left( \frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad [7]$$

$$J_- = - \left( \frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad [8]$$

Here,  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$  and  $\sigma_{+-}$  are transport coefficients, while  $F$  denotes the Faraday constant.

The driving forces  $d\tilde{\mu}_i/dx$  are given by:

$$\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = z_i F \cdot \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_i}{dx} \quad [9]$$

Here,  $\varphi$  is the electric potential, while  $z_i$  and  $a_i$  denote the charge number and the activity of the ionic species  $i$ , respectively. The other symbols have their usual meaning. Inserting Eq. 9 into 7 and 8 results in:

$$J_+ = - \left( \frac{\sigma_{++}}{F^2} \cdot \left[ F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot \left[ -F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} \right] \right) \quad [10]$$

$$J_- = - \left( \frac{\sigma_{--}}{F^2} \cdot \left[ -F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot \left[ F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right] \right) \quad [11]$$

On short time scales in a potentiostatic polarization experiment and at high frequencies in an impedance spectroscopy measurement, there are no concentration and activity gradients in the bulk of the electrolyte, so that the ion transport is exclusively due to migration. In this case, we obtain:

$$J_+ = - \left( \frac{\sigma_{++}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} - \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot \left( -\frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad [12]$$

$$J_- = - \left( -\frac{\sigma_{--}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{F} \cdot \left( -\frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{F} \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad [13]$$

with  $E_{\text{bulk}}^0$  denoting the initial electric field in the bulk electrolyte without concentration gradients. Thus, the electric current density

due to migration  $j_{\text{migration}}$  is given by:

$$j_{\text{migration}} = F \cdot (J_+ - J_-) = (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}) \cdot E_{\text{bulk}}^0 \equiv \sigma_{\text{migration}} \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad [14]$$

According to linear response theory,<sup>31,32</sup> the bulk ion conductivity  $\sigma_{\text{migration}}$  is directly related to the equilibrium dynamics of the ions in the absence of an electric field:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{migration}} &= \frac{e^2}{6 \cdot V \cdot k_b T} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_+ + N_-} z_i \cdot \Delta \vec{R}_i(t)^2 \\ &= \frac{e^2}{6 \cdot V \cdot k_b T} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{d}{dt} \left[ \left( \sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t)^2 + \sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t)^2 - 2 \sum_{i=1}^{N_+} \sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_i(t) \cdot \Delta \vec{R}_j(t) \right) \right] \end{aligned} \quad [15]$$

Here,  $V$  denotes the volume of the sample, while  $N_+$  and  $N_-$  are the numbers of cations and anions, respectively.  $\Delta \vec{R}_i(t)$  and  $\Delta \vec{R}_j(t)$  stand for the time-dependent displacement vectors of cation  $i$  and anion  $j$ , respectively. Comparing Eqs. 14 and 15 reveals that the transport coefficients  $\sigma_{++}$  and  $\sigma_{--}$  are given by the first and second term in squared brackets in Eq. 15. Thus,  $\sigma_{++}$  is influenced by correlations between the movements of different cations, while  $\sigma_{--}$  is influenced by correlations between the movements of different anions. The transport coefficient  $\sigma_{+-}$  is determined by correlations between the movements of cations and anions. In an ideal electrolyte, such correlations are absent, and  $\sigma_{+-} = 0$ .

In the stationary state of a potentiostatic polarization experiment and at low frequencies in an impedance spectroscopic measurement, the anions are blocked, i.e.  $J_- = 0$ . In this case, cation and anion diffusion layers extend across the bulk electrolyte. Assuming that due to electroneutrality, the concentrations and activities of the ions in these layers are identical ( $c_+ = c_- \equiv c$  and  $a_+ = a_- \equiv a$ ), it follows from Eq. 11 that

$$RT \cdot \frac{d \ln a}{dx} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad [16]$$

Consequently, the potential drop over the bulk electrolyte in the stationary state can be written as:

$$\Delta \psi_{\text{bulk}}^{\text{ss}} = \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{\text{bulk}}^{\text{ss}} \cdot d, \quad [17]$$

while the quasi-equilibrium potential drop over the interfaces for establishing the  $\text{Li}^+$  ion activities at the electrodes is given by:<sup>33</sup>

$$\Delta \varphi_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a \quad [18]$$



Eqs. 17 and 18 imply that for non-ideal electrolytes with  $\sigma_{+-} \neq 0$ , the potential drop over the bulk and the quasi-equilibrium potential drops over interfaces are not identical. However, the sum of both potential drops is constant throughout a polarization experiment:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{bulk}}^{\text{ss}} + \Delta\varphi_{\text{Nernst}} = \left(1 + \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}\right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{\text{bulk}}^0 \cdot d \quad [19]$$

Inserting Eqs. 16–18 into Eq. 10 results in the following expression for the cation current density in the stationary state (ss):

$$\begin{aligned} j_{\text{ss}} &= F \cdot J_{+}^{\text{ss}} = \left( (\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot E_{\text{bulk}}^{\text{ss}} \\ &= \left( (\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \\ &\quad \cdot \left( \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right) \cdot E_{\text{bulk}}^0 \end{aligned} \quad [20]$$

In the case of an ideal electrolyte with  $\sigma_{+-} = 0$ , this gives the well-known result for the current density in the stationary state,  $j_{\text{ss}} = \sigma_{++} \cdot E_{\text{bulk}}^0$ .<sup>33</sup>

We now define the  $\text{Li}^+$  transference number by:

$$\begin{aligned} t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} &= \frac{j_{\text{ss}}}{j_{\text{migration}}} \\ &= \frac{(\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \cdot \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}}}{(\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-})} \\ &= \frac{\sigma_{--} \cdot \sigma_{++} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{--} \cdot (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2 \cdot \sigma_{+-})} \end{aligned} \quad [21]$$

In the case of an ideal electrolyte with  $\sigma_{+-} = 0$ , Eq. 21 results in:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} = \frac{D_{+}}{D_{+} + D_{-}} = t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}, \quad [22]$$

since the Nernst-Einstein equations  $\sigma_{++} = D_{+} \cdot (cF^2)/(RT)$  and  $\sigma_{--} = D_{-} \cdot (cF^2)/(RT)$  are valid. Thus, the transference number is identical to the transport number.

From the results of an impedance spectroscopic experiment, the initial current density due to migration and the stationary current density can be obtained via the expressions:  $j_{\text{migration}} = \Delta\varphi/(A \cdot R_{\text{bulk}})$  and  $j_{\text{ss}} = \Delta\varphi/(A \cdot (R_{\text{bulk}} + R_{\text{diffusion}}))$ , respectively, with  $A$  denoting the electrode area. This results in Eq. 6 for the calculation of the transference number from impedance data.

Here, we note that our approach based on the Onsager relations is equivalent to the Maxwell-Stefan diffusion approach used by Newman and coworkers.<sup>15,34–36</sup> In fact, the Maxwell-Stefan approach is based on the inverse of the Onsager matrix. This implies, however, that the Maxwell-Stefan transport coefficients can only be related to the equilibrium displacement vectors of the mobile ions after performing a matrix inversion. The combination of the Onsager relations with linear response theory advocated here provides a more direct link between ionic displacements in equilibrium transport models/simulations and experimental results for the transference number. Thus, combined theoretical and experimental studies on electrolytes with different salt concentrations should lead to a better understanding of the influence of ion interactions on  $\text{Li}^+$  transference numbers.

**Application to the electrolytes G4/Li-TFSI and LP30.**—As mentioned above, discrepancies between the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  and the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  are related to the non-ideality of an electrolyte, i.e. to cation-cation, anion-anion and cation-anion interactions and the resulting correlations in the ionic movements. In order to analyze the influence of the non-ideality in a more quantitative fashion, we define the parameters  $\alpha$  and  $\beta$  as follows:

$$\alpha \equiv \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \text{ and } (1 - \alpha) \equiv \frac{\sigma_{--}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad [23]$$

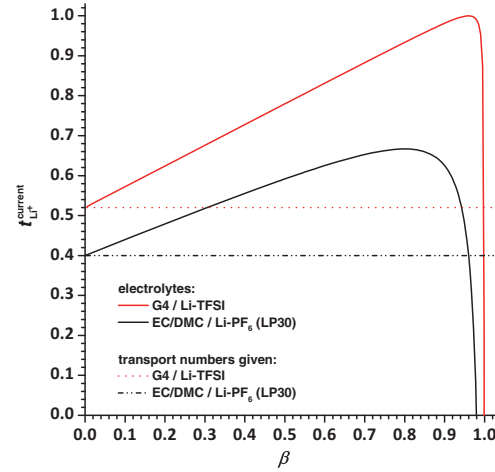


Figure 7. Transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  plotted versus the correlation parameter  $\beta$ .

$$\beta \equiv \frac{2 \cdot \sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad [24]$$

In the case of an ideal electrolyte, the parameter  $\alpha$  is identical to the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  (Eq. 22). On the other hand, this is not exactly true for a non-ideal electrolyte due to correlated motions of different cations and due to correlated motions of different anions. However, if cation-cation correlations and anion-anion correlations are similar, since they are both governed by long-range Coulombic interactions, the parameter  $\alpha$  should be rather close to the transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ . The parameter  $\beta$  is determined by correlated movements of cations and anions. According to Eq. 15, preferential movements of cations and anions into the same direction, which are expected due to attractive coulomb interactions, lead to positive values of  $\sigma_{+-}$  and  $\beta$ .

Combining Eqs. 21, 23 and 24 results in the following expression for the  $\text{Li}^+$  transference number:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{\beta^2 - 4 \cdot \alpha + 4 \cdot \alpha^2}{4 \cdot (1 - \alpha) \cdot (\beta - 1)} \quad [25]$$

In order to analyze this expression for the two electrolytes G4/Li-TFSI and LP30, we make the assumption that  $\alpha = t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ . Thus in Fig. 7, we plot  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  versus  $\beta$  for  $\alpha = 0.52$  (G4/Li-TFSI) and for  $\alpha = 0.40$  (LP30). In principle,  $\beta$  can vary between 0 and 1. According to Eqs. 14 and 22,  $\beta$  values larger than unity would imply negative values for  $\sigma_{\text{migration}}$  and are therefore unphysical. For  $\beta = 0$ , the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  is identical to  $\alpha$ . With increasing  $\beta$ , the transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  becomes larger than  $\alpha$ , then reaches a maximum and finally decreases strongly as  $\beta$  approaches unity. The maximum is found at  $\beta_{\text{max}} = 2\alpha$  for  $\alpha < 0.5$  and at  $\beta_{\text{max}} = 2(1 - \alpha)$  for  $\alpha > 0.5$ . When comparing Eqs. 14, 23 and 24, it becomes obvious that in the regime  $\beta > \beta_{\text{max}}$ , the cation migration current, which is proportional to  $\sigma_{++} - \sigma_{+-}$ , is negative. However, at  $\beta$  values below  $\sqrt{4\alpha(1 - \alpha)}$ , the transference number is positive, i.e. a positive diffusion current overcompensates the negative migration current. The low, but positive  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  values found experimentally suggest that in the case G4/Li-TFSI and LP30, the  $\beta$  values are between  $\beta_{\text{max}}$  and  $\sqrt{4\alpha(1 - \alpha)}$ . This implies strongly correlated movements of cations and anions and negative  $\text{Li}^+$  migration currents.

Can the parameter  $\beta$  be determined experimentally? This is possible via separate measurements of cation and anion fluxes,  $J_{+}$  and  $J_{-}$ , by means of electrophoretic NMR methods.<sup>11,37</sup> Thus, we emphasize that the application of electrophoretic NMR methods is an important

complementary tool for achieving an improved understanding of the transport properties of Li ion battery electrolytes.

**Discrepancy between  $\text{Li}^+$  transference numbers obtained from VLF-IS and from potentiostatic polarization measurements.**—The  $\text{Li}^+$  transference numbers obtained from potentiostatic polarization (PP) measurements are considerably higher than the values we have obtained by VLF-IS. For instance, in the case of carbonate-based electrolytes, PP measurements yielded  $\text{Li}^+$  transference numbers above 0.34,<sup>6</sup> while in the case of a mixture Li-TFSI/BMP-TFSI electrolyte (0.2 mol kg<sup>-1</sup>),  $\text{Li}^+$  transference numbers between 0.22 and 0.25 were reported.<sup>38,39</sup> These discrepancies between the results of VLF-IS and PP deserve a discussion, since, in principle, both methods determine the same quantity  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ , either via a time-domain measurement (PP) or via a frequency-domain measurement (VLF-IS).

As already mentioned, the value of the “initial current”  $I_0$  measured in a PP experiment depends on the time interval  $\Delta t$  the potentiostat takes to measure the first current data point after switching on the dc voltage  $V_{\text{dc}}$ . The time resolution of common potentiostats is of the order of 1 ms. However, also longer time intervals  $\Delta t$  can in principle be chosen in a measurement protocol. From our VLF impedance spectra, the initial current in a PP experiment can be estimated by dividing the dc voltage in the PP experiment by the modulus of the impedance measured at a frequency  $1/\Delta t$ :

$$I_0 \approx \frac{V_{\text{dc}}}{|\hat{Z}(1/\Delta t)|} \quad [26]$$

Accordingly, the stationary current in a PP experiment can be estimated from the impedance measured at low frequencies:

$$I_{\text{ss}} \approx \frac{V_{\text{dc}}}{|\hat{Z}(v \rightarrow 0)|} \quad [27]$$

Now, the  $\text{Li}^+$  transference number obtained in a PP experiment,  $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ , can be estimated via:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}} = \frac{I_{\text{ss}} \cdot (V_{\text{dc}} - I_0 \cdot R_{\text{interface}})}{I_0 \cdot (V_{\text{dc}} - I_{\text{ss}} \cdot R_{\text{interface}})} \approx \frac{|\hat{Z}(1/\Delta t)| - R_{\text{interface}}}{|\hat{Z}(v \rightarrow 0)| - R_{\text{interface}}} \quad [28]$$

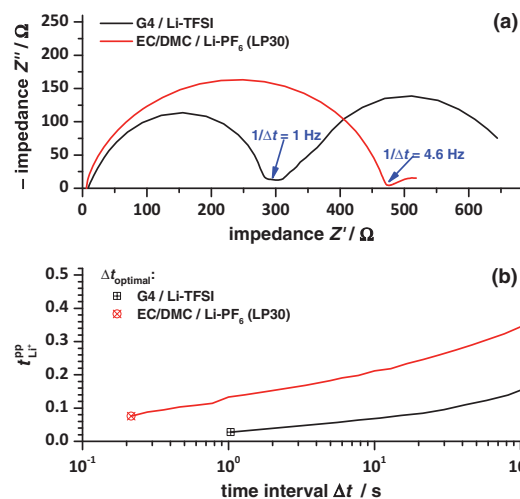
Since the low-frequency impedance  $|\hat{Z}(v \rightarrow 0)|$  is given by  $R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}} + R_{\text{diffusion}}$ , the PP transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$  is only then identical to  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ , if the relation  $|\hat{Z}(1/\Delta t)| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$  is fulfilled.

In Fig. 8a, we show a comparative Nyquist plot with the impedance spectra of the two electrolytes G4/Li-TFSI and LP30. From this plot we can determine the optimal time interval  $\Delta t_{\text{optimal}}$ , for which the condition  $|\hat{Z}(1/\Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$  is fulfilled. These values are:  $\Delta t_{\text{optimal}} = 1$  s for G4/Li-TFSI and  $\Delta t_{\text{optimal}} = 0.22$  s for LP30, respectively. In Fig. 8b, we plot  $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$  versus  $\Delta t$ . If  $\Delta t$  is chosen longer than the optimum value  $\Delta t_{\text{optimal}}$ ,  $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$  becomes larger than  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ . Thus, it is important to note that  $\Delta t_{\text{optimal}}$  has to be determined individually for each electrolyte. Only in this case, the PP method yields the correct transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ .

## Conclusions

We have determined the  $\text{Li}^+$  transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  of three different electrolytes by applying very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS) to a symmetrical Li | electrolyte | Li cell. For the two electrolytes LP30 and G4/Li-TFSI, the  $\text{Li}^+$  transference numbers are in the range of 0.05–0.07 and 0.02–0.03, respectively. These values are much smaller than the respective  $\text{Li}^+$  transport numbers  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$  obtained from PFG-NMR measurements of the ionic self-diffusion coefficients. In the case of the ionic liquid-based electrolyte BMP-TFSI/Li-TFSI, the values  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = 0.045 - 0.065$  are more similar to  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$ .

The Onsager reciprocal relations were combined with linear response theory in order to derive theoretical expressions for the  $\text{Li}^+$  transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ , which take into account all correlations in the movements of cations and anions. We show that for a binary



**Figure 8.** (a) Comparative Nyquist plot for the two electrolytes G4/Li-TFSI and LP30 showing different frequencies at which the condition  $|\hat{Z}(1/\Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$  is fulfilled. (b) Apparent  $\text{Li}^+$  transference numbers obtained from a PP measurement for different time intervals  $\Delta t$ .

electrolyte, the  $\text{Li}^+$  transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$  can be much smaller than the  $\text{Li}^+$  transport number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ , if strong correlations exist between the movements of cations and anions in the sense that cations and anions move preferentially into the same direction.

In the case of LP30, the  $\text{Li}^+$  transference number obtained by VLF-IS was also considerably smaller than typical values obtained by potentiostatic polarization (PP) measurements, although, in principle, both methods should yield the same transference number. While VLF-IS is capable of clearly differentiating between the bulk resistance of the electrolyte, the Li | electrolyte interfacial resistances, and the diffusion resistance, great care has to be taken concerning this in PP measurements. We have shown that the time scale  $\Delta t_{\text{optimal}}$  for the measurement of the initial current  $I_0$  has to be chosen individually for each electrolyte. Only if the condition  $|\hat{Z}(1/\Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$  is fulfilled, the PP method yields the correct  $\text{Li}^+$  transference number  $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ .

## Acknowledgments

This work was financially supported by the State of Hesse, Germany (Fund for refinement and application of patents at public academic institutions). Furthermore, we thank Chemetall for providing lithium foil.

## References

1. F. Endres, D. MacFarlane, and A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
2. P. C. Howlett, T. Khoo, G. Mooketsi, J. Efthimiadis, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, The effect of potential bias on the formation of ionic liquid generated surface films on Mg alloys, *Electrochim. Acta.*, **55**, 2377 (2010).
3. H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.
4. M. Gorlov, L. Kloo, and Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalton Trans.*, 2655 (2008).
5. A. A. J. Torriero and M. J. A. Shiddiky, *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011.
6. S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. D. Wiemhöfer, and H. J. Gores, Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study, *Electrochim. Acta.*, **56**, 3926 (2011).
7. J. W. Park, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, Limiting current density in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based ionic liquid for lithium batteries, *J. Power Sources.*, **196**, 2264 (2011).



8. A. Lewandowski and A. Świdarska-Moczek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, **194**, 601 (2009).
9. J. Maier, Salt concentration polarization of liquid electrolytes and determination of transport properties of cations, anions, ion pairs and ion triples, *Electrochim. Acta*, **129**, 21 (2014).
10. M. M. Hiller, M. Joost, H. J. Gores, S. Passerini, and H. D. Wiemhöfer, The influence of interface polarization on the determination of lithium transference numbers of salt in polyethylene oxide electrolytes, *Electrochim. Acta*, **114**, 21 (2013).
11. A. K. Sethurajan, S. A. Krachkovskiy, I. C. Halalay, G. R. Goward, and B. Protas, Accurate Characterization of Ion Transport Properties in Binary Symmetric Electrolytes Using In Situ NMR Imaging and Inverse Modeling, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 12238 (2015).
12. R. Kido, K. Ueno, K. Iwata, Y. Kitazawa, S. Imaizumi, T. Mandai et al., Li<sup>+</sup> Ion Transport in Polymer Electrolytes Based on a Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquid, *Electrochim. Acta*, **175**, 5 (2015).
13. P. G. Bruce, J. Evans, and C. A. Vincent, Conductivity and Transference number Measurements on Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, **30**, 918 (1988).
14. M. Doyle and J. Newman, Analysis of Transference Number Measurements Based on the Potentiostatic Polarization of Solid Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3465 (1995).
15. D. R. Wheeler and J. Newman, Molecular dynamics simulations of multicomponent diffusion. 2. Nonequilibrium method, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18362 (2004).
16. P. R. Sørensen and T. Jacobsen, Conductivity, charge transfer and transport number - an ac-investigation of the polymer electrolyte LiSCN-poly(ethyleneoxide), *Electrochim. Acta*, **27**, 1671 (1982).
17. R. Pollard and T. Comte, Determination of Transport Properties for Solid Electrolytes from the Impedance of Thin Layer Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3734 (1989).
18. B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1718 (2000).
19. B. A. Boukamp, A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1885 (1995).
20. A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, *Mod. Asp. Electrochem.*, **32**, 143 (1999).
21. M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochim. Acta*, **131**, 20 (2014).
22. K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, Glyme-lithium salt equimolar molten mixtures: Concentrated solutions or solvate ionic liquids?, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012).
23. C. Zhang, A. Yamazaki, J. Murai, J. W. Park, T. Mandai, K. Ueno et al., Chelate effects in glyme/lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide solvate ionic liquids, Part 2: Importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 17362 (2014).
24. P. Porion, Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, and M. Anouti, Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF6 in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements, *Electrochim. Acta*, **114**, 95 (2013).
25. L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner et al., New covalent salts of the 4+ v class for Li batteries, *J. Power Sources*, **196**, 8696 (2011).
26. A. Hofmann, M. Migeot, E. Thißen, M. Schulz, R. Heinzmann, S. Indris et al., Electrolyte Mixtures Based on Ethylene Carbonate and Dimethyl Sulfone for Li-Ion Batteries with Improved Safety Characteristics, *ChemSusChem*, **8**, 1892 (2015).
27. T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, and B. Roling, Enhanced Lithium Transference Numbers in Ionic Liquid Electrolytes, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12985 (2008).
28. J. Wallauer, M. Drüschler, B. Huber, and B. Roling, The Differential Capacitance of Ionic Liquid/Metal Electrode Interfaces – A Critical Comparison of Experimental Results with Theoretical Predictions, *Zeitschrift Für Naturforsch. B*, **68**, 1143 (2013).
29. Y. Ma, M. Doyle, T. F. Fuller, M. M. Doeff, L. C. De Jonghe, and J. Newman, The Measurement of a Complete Set of Transport Properties for a Concentrated Solid Polymer Electrolyte Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1859 (1995).
30. J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti, Precision of impedance spectroscopy estimates of bulk, reaction rate, and diffusion parameters, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **307**, 1 (1991).
31. B. Roling, C. Martiny, and S. Brückner, Ion transport in glass: Influence of glassy structure on spatial extent of nonrandom ion hopping, *Phys. Rev. B*, **63**, 214203 (2001).
32. R. Kubo, Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 570 (1957).
33. P. G. Bruce and C. A. Vincent, Steady State Current Flow in Solid Binary Electrolyte Cells, *J. Electroanal. Chem.*, **225**, 1 (1987).
34. D. R. Wheeler and J. Newman, Molecular dynamics simulations of multicomponent diffusion. 1. Equilibrium method, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18353 (2004).
35. C. W. Monroe and J. Newman, Onsager Reciprocal Relations for Stefan - Maxwell Diffusion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5361 (2006).
36. C. W. Monroe, D. R. Wheeler, and J. Newman, Nonequilibrium Linear Response Theory: Application to Onsager-Stefan-Maxwell Diffusion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 4460 (2015).
37. M. Gouverneur, J. Kopp, L. van Wüllen, and M. Schönhoff, Direct determination of ionic transference numbers in ionic liquids by electrophoretic NMR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **30680** (2015).
38. M. Agostini, U. Ulissi, D. Di Lecce, Y. Ahlira, S. Ito, and J. Hassoun, A Lithium-Ion Battery based on an Ionic Liquid Electrolyte, Tin-Carbon Nanostructured Anode, and Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-Coated Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> Cathode, *Energy Technol.*, **3**, 632 (2015).
39. M. Agostini, L. G. Rizzi, G. Cesaro, V. Russo, and J. Hassoun, Characteristics of Graphene a Nanoplatelet Anode in Advanced Lithium-Ion Batteries Using Ionic Liquid Added by a Carbonate Electrolyte, *Adv. Mater. Interfaces*, **1500085** (2015).

# **In-Situ Raman Study of the Intercalation of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid Ions into Graphite inside a Dual-Ion Cell**

**M. Balabajew<sup>\*</sup>, H. Reinhardt, N. Bock, M. Duchardt, S. Kachel, N. Hampp and**

**B. Roling**

Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, D-35032

Marburg, Germany.

<sup>\*</sup>Corresponding author

E-address: [marco.balabajew@chemie.uni-marburg.de](mailto:marco.balabajew@chemie.uni-marburg.de) (M. Balabajew)

## **Abstract**

Anion intercalation into graphite is a central process for energy storage in dual-ion battery cells. Electrochemical investigations show a strong kinetic hindrance of the intercalation process in the first charging cycle and less kinetic hindrance in subsequent cycles. In order to obtain information about the structure and properties of the graphite electrode during cycling and about the origin of the kinetic hindrance, we carried out an in-situ Raman spectroscopy study during the first and second charging/discharging cycle of a dual-ion cell. This cell consisted of a metallic lithium anode, a graphite cathode and a Pyr<sub>1,4</sub>TFSI/LiTFSI mixture as electrolyte. We show that the TFSI<sup>-</sup> anion intercalation is not fully reversible, implying that TFSI<sup>-</sup> anions remain inside the graphite matrix after completion of the first charging/discharging cycle. This is in contrast to the reversible intercalation/deintercalation of cations, like Li<sup>+</sup> ions. Remarkably, the TFSI<sup>-</sup> intercalation leads to enhanced Raman signals,

---

also in stark contrast to  $\text{Li}^+$  intercalation. We discuss the in-situ Raman spectra in terms of staging phenomena, mechanical strain formation, electronic charge densities, and defects. Furthermore, we show that intercalation-induced defects are self-healing over time. Our results suggest that there is an anti-correlation between the kinetic barrier for TFSI<sup>-</sup> intercalation in graphite and the number of defects.

Keywords: in-situ Raman; dual-ion cell; anion intercalation; graphite intercalation compound

## 1. Introduction

Nowadays, one of the major challenges in energy storage research is the development of secondary batteries with higher energy densities, higher power densities, longer life times, and reduced production costs. The most wide spread secondary batteries for many modern applications are lithium-ion batteries (LIBs). However, there are various alternative types of batteries, which are subject to intensive research, such as lithium-air batteries [1–4], lithium-sulfur batteries [5–7], sodium-ion batteries [8–11] and dual-ion cells [12–23]. Dual-ion cells make use of the intercalation of anions into graphite cathode. Major advantages of this type of cell are: (i) The cells are free of heavy metals and thus environment-friendly. (ii) They often exhibit a very long cycle life [14,15,18,19].

Ion intercalation into graphite is a phenomenon that has been used for decades in energy storage systems. The most prominent example is the electrochemical intercalation of  $\text{Li}^+$  ions into graphite [24–30]. This process has been investigated by means of various characterization techniques, such as in-situ XRD [31,32], X-ray photoelectron spectroscopy [33], dilatometry [34–36], computational simulations [37–39], and in-situ Raman spectroscopy [40–42]. In comparison to this donor-type graphite intercalation compound (GIC), anion intercalation into graphite is much less widespread due to the absence of an important technological application

of acceptor-type GICs. However, electrochemical intercalation of anions into graphite resulting in acceptor-type GICs has already been known since the 1930s [43]. It was also investigated with a view to potential applications in secondary batteries [21,22,44–46], but these systems were inferior to LIBs, in particular with regard to energy density [47]. However, recent work has demonstrated remarkable cycling stabilities of dual-ion cells with acceptor-type GICs [14,15,22]. In 2015, Lin et al. showed that secondary batteries based on anion intercalation can also show extraordinary high charging rates [19]. They developed an aluminum-ion battery which can be fully charged in less than one minute using intercalation of  $\text{AlCl}_4^-$  into graphite [19]. In combination with the low cost of the electrode materials and the avoidance of heavy metals, batteries based on anion intercalation are promising candidates for stationary energy storage applications.

In this paper, we focus on a cell that was introduced by Placke et al. in 2012 [14,15]. This cell consists of a lithium metal anode and a graphite cathode combined with a solution of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in the room temperature ionic liquid (RTIL) 1-butyl-1-methylpyrrolidinium TFSI ( $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI}$ ) as electrolyte. During charging, lithium is plated on the metallic lithium electrode, while TFSI<sup>-</sup> anions are intercalated into graphite. This implies that the lithium salt LiTFSI is extracted from the electrolyte during charging and released back into the electrolyte during discharging. This leads to strong concentration changes and local concentration gradients during cycling [48]. During the first cycles, this system shows a significant irreversible capacity [14–16,49]. Placke et al. showed that these irreversible processes are not related to the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) [16], which is commonly formed on graphite anodes in LIBs. In a recent paper, we demonstrated that the irreversible processes take place mainly at the graphite electrode [48]. However, further studies are needed to understand the exact origin of the irreversible processes.

In 2014, Placke et al. studied staging behavior during the electrochemical intercalation of TFSI<sup>-</sup> and other anions in dual-ion cells by means of in-situ powder x-ray diffraction (XRD) [23]. Staging of GICs is a well-known phenomenon first described by Rüdorff and Hofmann in 1938 [43]. The stage number indicates how many graphene layers are in between two intercalant layers (see Figure 1). The XRD technique provides information about the staging mechanism and the amount of expansion of the graphite structure due to higher interlayer distances. Placke et al. investigated only a single charging/discharging cycle and did not analyze irreversible processes during this cycle. Huesker et al. investigated the same system by means of dilatometry [50]. They found that the expansion of the graphite matrix during charging is not completely reversible, but they did not give an explanation for this phenomenon.

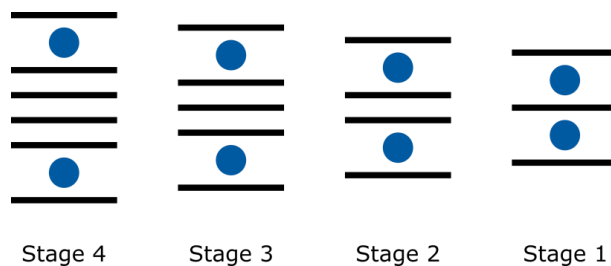


Figure 1: Schematic illustration of different stages of GICs. The black lines represent graphene layers, while the blue dots represent intercalant layers.

Here we report on an in-situ Raman investigation of the intercalation of TFSI<sup>-</sup> into graphite. First studies on this field were carried out by Hardwick et al. [51]. However, they only investigated the first charging/discharging cycle with a focus on the unintentional intercalation of anions into conductive carbon inside high-voltage cathodes for lithium-ion

batteries. Instead we focus on the intentional intercalation of TFSI<sup>-</sup> into graphite in dual-ion cells. We show that in the first charging/discharging cycle, the intercalation of TFSI<sup>-</sup> is not completely reversible, implying that a certain amount of TFSI<sup>-</sup> anions remain trapped in the graphite matrix during discharging. This is in contrast to Li<sup>+</sup> intercalation/deintercalation in graphite. We also find clear evidence for mechanical strain and changes in the electronic charge density induced by the anion intercalation. Finally, we show that during charging, lattice defects are formed, which do not disappear after discharging, but which can be healed by long rest times of the cell. There seems to be an anti-correlation between the number of these defects and the kinetic barrier height for anion intercalation.

## 2. Experimental

### 2.1 Synthesis

Graphitic foam was synthesized similar to the route described by Chen et al. [52]. Nickel foam (Ni-4753, Recemat BV) acted as a template for chemical vapor deposition (CVD) of carbon. Rectangular blanks of 40 mm x 20 mm and 1.6 mm thickness were laser-cut from a nickel foam sheet and placed in a horizontal quartz tube furnace of 35 mm inner diameter and 500 mm length. The templates were heated to 1000 °C at a rate of 30 °C min<sup>-1</sup> under forming gas (5% H<sub>2</sub>/95% N<sub>2</sub>) at a flow rate of 200 s.c.c.m. Carbon deposition on nickel was induced by adding 10 s.c.c.m CH<sub>4</sub> to the forming gas flow for a period of 7 minutes. Subsequently, the samples were cooled to room temperature at a rate of about 100 °C min<sup>-1</sup>. As-prepared samples were drop-coated with a solution of 4 wt% polymethyl methacrylate (PMMA) in CHCl<sub>3</sub> and dried for 30 min at 180 °C in ambient air. PMMA-coated samples were immersed in HCl (3 mol/L) at 85 °C for 3 h in order to dissolve the nickel templates. Finally, the protective PMMA-coatings were removed by immersing the samples in acetone at 55 °C for 10 min.

---

## 2.2 Scanning Electron Microscopy

The nickel foam used as template for the graphitic foam and the graphitic foam itself were characterized by means of a JSM-7500F (JEOL) scanning electron microscope (SEM). The SEM was operated at an accelerating voltage of 10.0 keV and at a working distance of 8.0 mm.

## 2.3 Electrochemical Measurements

For the electrochemical measurements, the synthesized graphitic foam was used as active cathode material. It was cut into 10 mm disks, dried at 80 °C for 24 h under a diffusion-pump vacuum. To contact the active material as working electrode, it was pressed onto an aluminum grid (EL-CELL GmbH). As an electrolyte, a solution of LiTFSI (Sigma-Aldrich, purity: 99.95%) in Pyr<sub>1,4</sub>TFSI with a molar ratio LiTFSI:Pyr<sub>1,4</sub>TFSI of 1:3.34 (1 mol/L) was used. The RTIL was synthesized and purified by Passerini et al. by means of a method described in [53,54] and was dried at a pressure of 10<sup>-6</sup> mbar at 80 °C. The water content of the RTIL was less than 15 ppm as measured by Karl-Fischer titration (Mettler-Toledo, C20 Coulometric Karl-Fischer-Titrator). As anode and as reference electrode, high-purity lithium foil (Chemetall) was used. The electrodes were separated by a glass fiber separator (EL-CELL GmbH).

All electrochemical measurements were performed in a three-electrode setup within an ECC-Opto-Std Cell (EL-CELL GmbH) by means of an IviumStat Electrochemical Interface (Ivium Technologies). This cell allows for optical observation of the backside of the working electrode through an optical glass window of 0.3 mm thickness. The cells were assembled in

an argon-filled glove box (UniLab, MBraun) and equilibrated for 24 h prior to further use. The cells had an open circuit potential (OCP) of approximately 3.0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Galvanostatic cycling was performed at room temperature (RT) with charging and discharging currents of 12.5 mA/g in a potential range from 3.4 V to 5.0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

## **2.4 In Situ Raman Measurements**

The electrochemical cell used for the in-situ Raman measurements was assembled as described above. Raman spectra were recorded at OCP prior to cycling and at specific potentials during galvanostatic cycling with charging and discharging currents of 12.5 mA/g. After reaching a predefined potential, this potential was stabilized in a potentiostatic mode for 1.5 h before recording a Raman spectrum. After recording of the spectrum, the galvanostatic cycling was continued. Synchronization of the electrochemical measurement and the Raman measurements was achieved by means of self-written software.

Raman spectra were measured in backscattering geometry by means of a Raman microscope inVia (Renishaw), using a frequency-doubled Nd:YAG laser (532 nm wavelength) focused on the backside of the working electrode through a 20x objective (Leica). The spectra were recorded in confocal mode in a wave number range between  $1230\text{ cm}^{-1}$  and  $2780\text{ cm}^{-1}$ . The laser power was reduced to 0.1 mW to prevent both heating of the sample area and degradation of electrolyte, which would produce fluorescence.

## **3. Results and Discussion**

### **3.1 Characterization of Graphitic Foam**

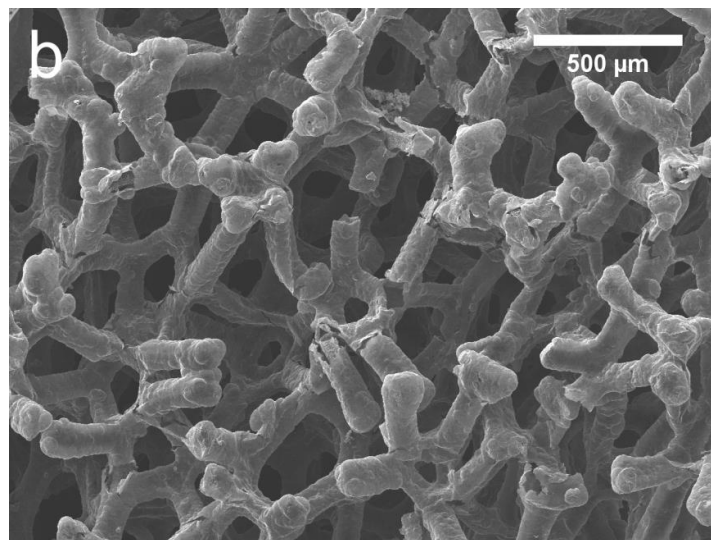
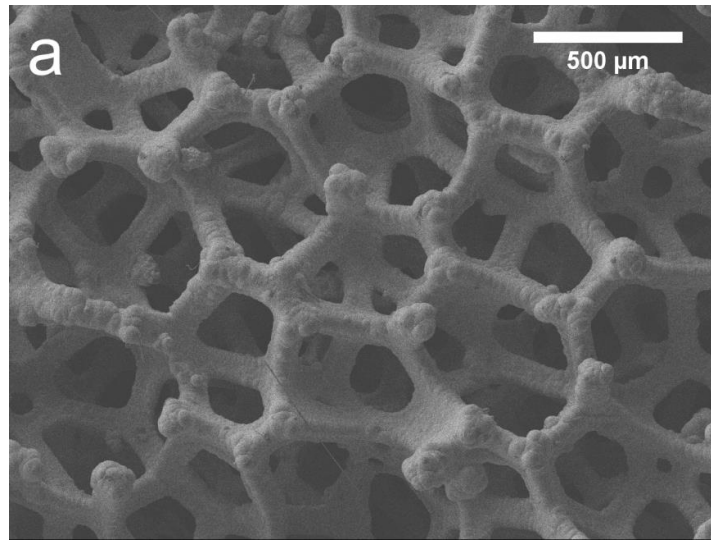


---

Figure 2a and b show SEM images of the nickel foam used as template and of the synthesized graphitic foam, respectively. The overall morphology of the foams is virtually identical. As seen from Figure 2b, some of the bars of the graphitic foam are cracked allowing the electrolyte to not only wet the outer surfaces of the bars, but also the inner surfaces.

The magnification of the optical microscope (see Figure 2c) allows for focusing on the surface of a single bar. This is important for achieving a good signal to noise ratio in the Raman measurements. During the in-situ Raman measurements, the laser was focused onto the black marked spot. The Raman spectrum of the pristine graphitic foam is shown in Figure 3. The main peaks observed are the G band at  $1582\text{ cm}^{-1}$  and the 2D band. The latter band can be fitted by two peaks at  $2682\text{ cm}^{-1}$  and  $2722\text{ cm}^{-1}$ . Such a Raman spectrum is typical for graphitic carbon [55–58]. The G band corresponds to the first-order  $E_{2g}$  optical mode and is associated with a relative motion of  $sp^2$  carbon atoms. The 2D peak is the overtone of the so-called D peak that is located at ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  [57]. Even though the D band is related to defects in graphite, the 2D band is observed in defect-free graphite as well [58]. Here, the absence of the D band is a clear indication of highly ordered defect-free graphite. The origin of the small peak at  $2449\text{ cm}^{-1}$  is not known and will not be further discussed in this paper.

Here, it is worth mentioning that all bands of graphite are due to resonant Raman scattering, leading to very high intensities. Raman bands of the electrolytes, which are expected in the considered spectral range are caused by non-resonant scattering. Since these bands exhibit a much lower intensity, they cannot be observed under the experimental conditions in this study.



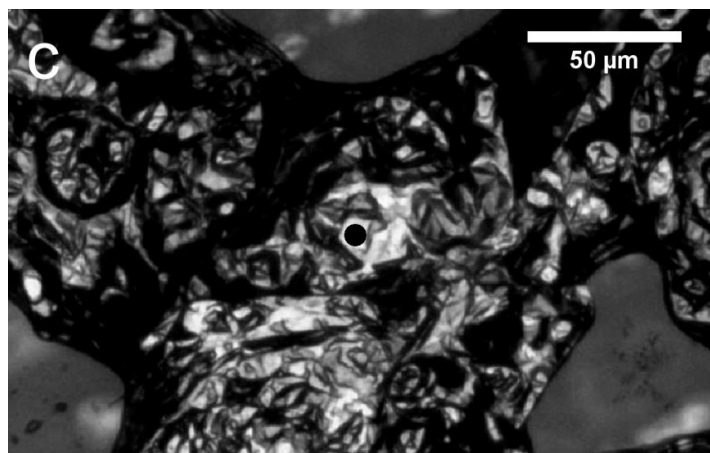


Figure 2: (a) SEM image of the nickel foam used as template, (b) SEM image of the synthesized graphite foam, and (c) optical microscope image of the working electrode used for the in-situ Raman measurements.

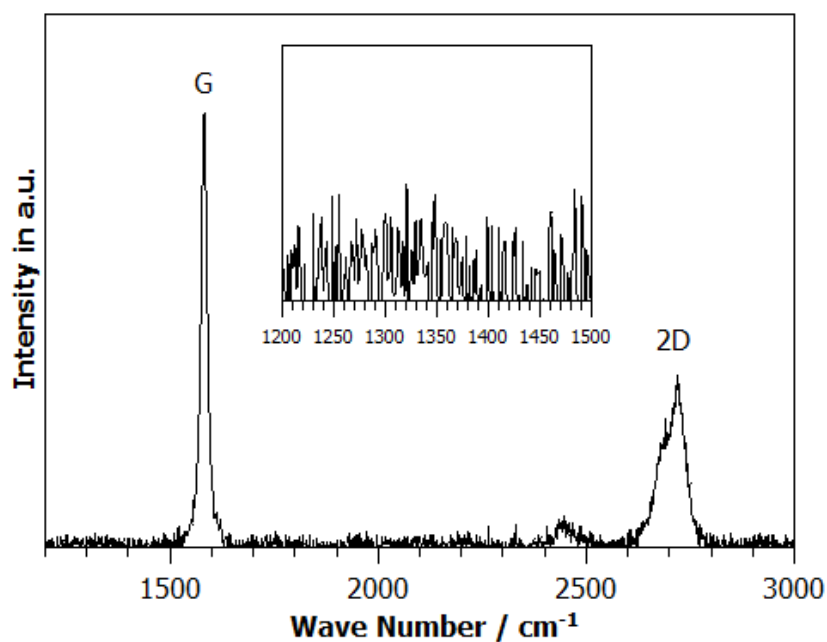


Figure 3: Raman spectrum of the pristine graphitic foam. The spectrum clearly shows the G and 2D bands. The inset demonstrates the absence of the D band.

### 3.2 Galvanostatic Cycling

In order to obtain information about the potentials, at which intercalation and deintercalation of TFSI<sup>-</sup> in graphite takes place, a dual-ion cell was cycled for two complete charging/discharging cycles using a current of 12.5 mA/g. Figure 4 shows the differential capacity curves of both cycles. During the first charging, intercalation of TFSI<sup>-</sup> starts at approximately 4.41 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, followed by a sharp peak at ca. 4.44 V. At higher potentials between 4.5 V and 4.7 V, the peak shows a weak shoulder, while between 4.7 V and the cutoff potential of 5.0 V, the differential capacity is almost constant. During discharging, a total of five peaks is detected: (i) a weak peak at 4.67 V; (ii) a sharp peak at 4.50 V; (iii) another sharp peak at 4.47 V; (iv) a broad peak at 4.34 V; (v) a weak and broad peak at 4.07 V. In the literature [15], the occurrence of the different peaks is assigned to the existence of different stages of the GIC. This will be discussed in more detail in section 3.3.1.

The differential capacity curve of the second cycle is quite similar to that of the first cycle, except for one important difference. Intercalation of TFSI<sup>-</sup> starts at lower potentials (ca. 4.36 V) than in the first cycle, resulting in a broad peak at 4.44 V. This effect was explained by Placke et al. [15] in terms of a kinetic hindrance of TFSI<sup>-</sup> intercalation during the first cycle. According to this explanation, the kinetic barrier is caused by an opening process of partially closed interlayer gaps during the first charging cycle. This kinetic hindrance is then absent during the second and subsequent cycles [15].

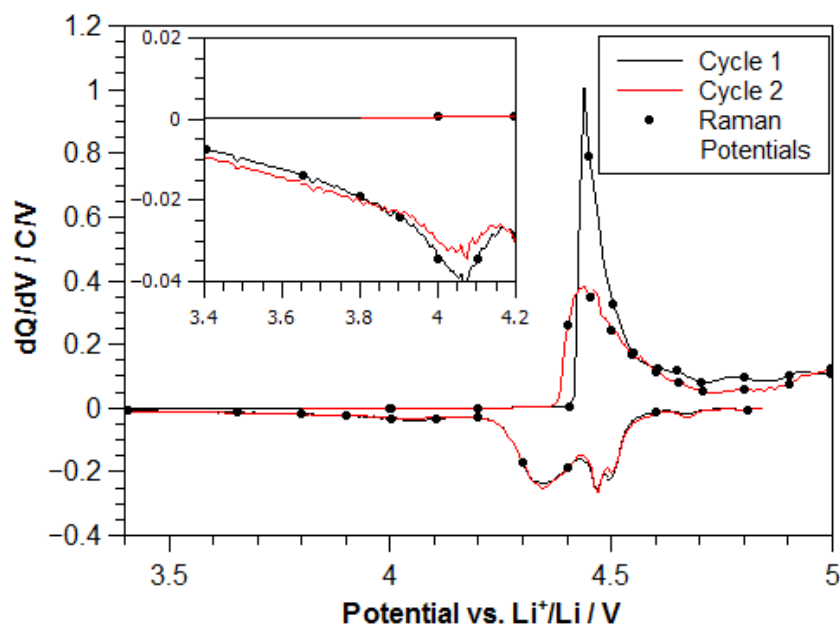


Figure 4: Differential capacity curves of the first two charging/discharging cycles of a dual-ion cell obtained with the in-situ Raman cell using a current of 12.5 mA/g. The dots mark the potentials, at which the Raman spectra were collected.

### 3.3. In-situ Raman Measurements

Figure 5 shows an overview of selected Raman spectra recorded during the first (Figure 5a) and the second cycle (Figure 5b). The most important changes of the spectra during cycling will be discussed in the following subsections and compared to phenomena observed during the intercalation of  $\text{Li}^+$  into graphite.

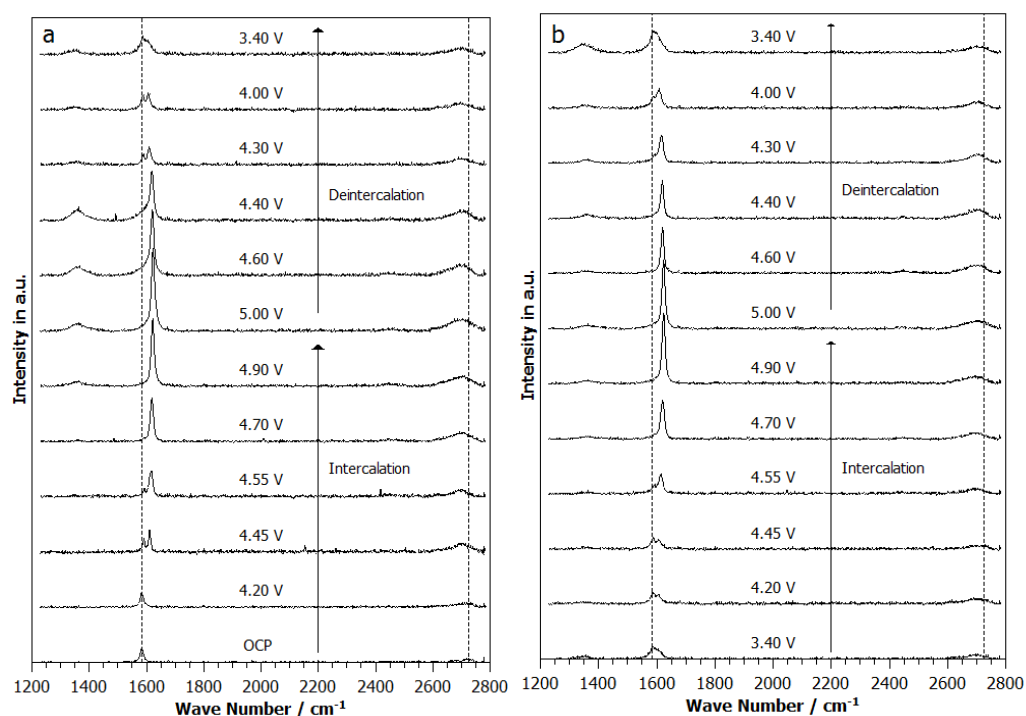


Figure 5: Overview over selected Raman spectra obtained during (a) the first cycle and (b) the second cycle. The dotted lines mark the initial positions of the G peak ( $E_{2g}$ ) and of the dominant 2D peak, respectively.

### 3.3.1 Staging Behavior and Charge Density of Layers from G Band

The most prominent change in Raman spectra during charging of the dual-ion cell is the splitting of the so-called G peak, accompanied by a blue shift of both resulting peaks (see Figure 5). Splitting of the G peak is a well-known phenomenon observed for GICs and is related to the formation of staged compounds with stage numbers larger than 3. The origin of

---

the splitting can be described by means of the nearest layer model [59]. The peak at lower wave numbers results from a vibrational mode of the inner graphene layers ( $E_{2g}(i)$ ) adjacent to other graphene layers, while the peak at higher wave numbers is due to a vibrational mode of the boundary graphene layers ( $E_{2g}(b)$ ) adjacent to intercalant layers. GICs with a stage of 2 or 1 exhibit only boundary layers and therefore do not show two  $E_{2g}$  modes.

In the first cycle, splitting of the G peak starts at 4.40 V, at which the steep incline of the differential capacity is observed (see Figure 4). At higher potentials (starting at 4.70 V), the  $E_{2g}(i)$  mode nearly vanishes and only manifests as a shoulder of the  $E_{2g}(b)$  mode, making it difficult to fit this peak in a reliable fashion.

Before the G peak splits up into two peaks, its wave number remains constant at  $1584\text{ cm}^{-1}$  (see Figure 6). This is a significant difference to the electrochemical intercalation of  $\text{Li}^+$ , which manifests as a gradual blue shift of the G peak, before it splits up due to the formation of a dilute stage 1 GIC [40,41]. During TFSI<sup>-</sup> intercalation, no dilute stage 1 compound is formed, but compounds with stage numbers  $n \geq 3$  are instantaneously formed.

As soon as the G peak splits up during the first charging cycle, there is a sudden blue shift followed by a more gradual increase of the wave number with increasing potential, up to a value of  $1592\text{ cm}^{-1}$ . The peak at higher wave numbers appears at  $1607\text{ cm}^{-1}$  and blue shifts almost linearly with potential up to a value of  $1623\text{ cm}^{-1}$ . During the first discharging cycle, the  $E_{2g}(b)$  mode shows a gradual red shift between 5 V and 4.3 V. At 4.3 V and 4.2 V, there are sudden red shifts of the boundary-layer mode (to  $1609\text{ cm}^{-1}$ ) and of the inner-layer mode (to  $1587\text{ cm}^{-1}$ ), respectively. These sudden changes seem to be related to the broad deintercalation peak visible in the differential capacity curve (see Figure 4). Remarkably, there is no big difference between the spectra recorded at 4.6 V and at 4.4 V (see Figure 5), even though the differential capacity curve exhibits two sharp peaks in this potential range. At

lower potentials, the position of the  $E_{2g}(i)$  mode remains fairly constant at  $1586\text{ cm}^{-1}$ , while the position of the  $E_{2g}(b)$  mode further red shifts to  $1606\text{ cm}^{-1}$ .

The blue shift of the peaks during intercalation can be explained by an increasingly positive electronic charge density of the graphene layers [57,60]. It is most likely caused by a breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation due to strong electron-phonon coupling [61]. The positive charge is located almost entirely at the boundary graphene layers, while the inner layers remain nearly uncharged [62]. This also explains the more pronounced shift of the  $E_{2g}(b)$  mode (nearly  $20\text{ cm}^{-1}$ ) compared to the  $E_{2g}(i)$  mode (less than  $10\text{ cm}^{-1}$ ).

At the end of the first discharging process, the Raman spectrum (see Figure 5a) still exhibits two  $E_{2g}$  modes that strongly overlap. This gives strong indication that the deintercalation of TFSI<sup>-</sup> anions is not complete, implying that residual TFSI<sup>-</sup> anions remain in the graphite matrix. This is also in accordance with the position of the  $E_{2g}(i)$  mode at the end of the discharging process, which is still slightly higher than the position of the G peak before cycling.

The trends observed during the second cycle are similar, except for a small difference (see Figure 6) which manifest mainly during discharging, even though the differential discharge capacity curves of the first and the second cycle (see Figure 4) are virtually identical. During the second discharging cycle, the red shift of the  $E_{2g}$  modes (especially of the  $E_{2g}(b)$  mode) are somewhat more gradual below 4.3 V. Even the significant differences between the first and the second charging cycle regarding the kinetic hindrance effect does only manifest in a slightly more gradual blue shift of the  $E_{2g}(i)$  mode.



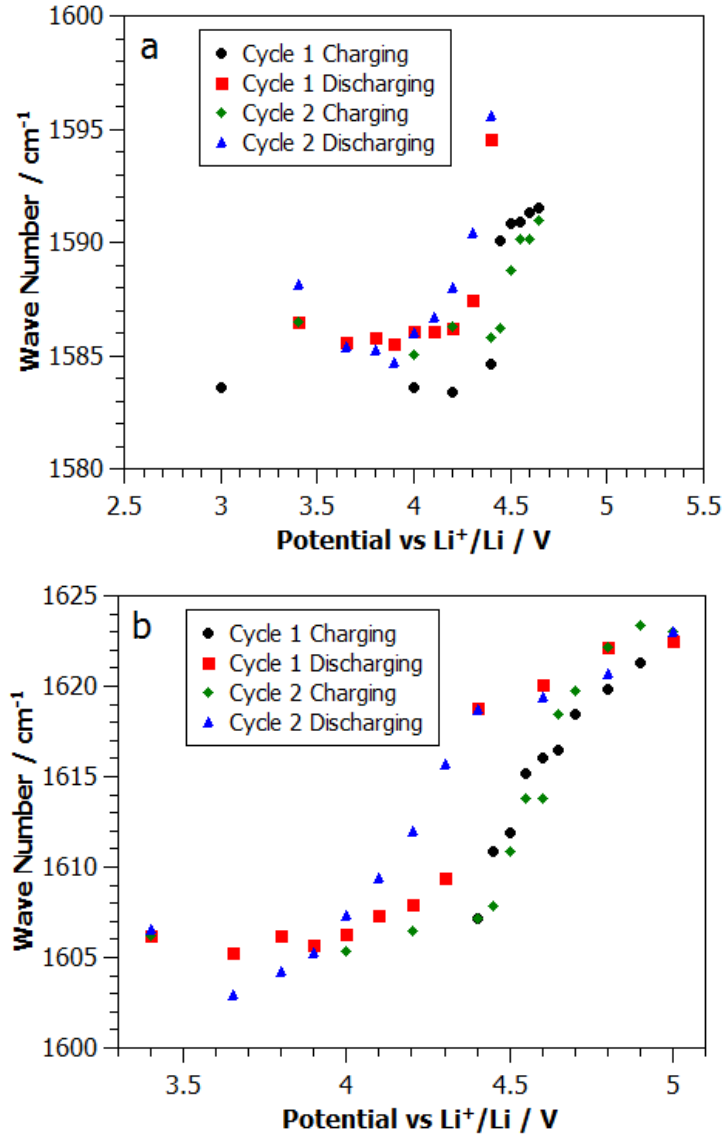


Figure 6: Wave number of the (a)  $E_{2g}(i)$  mode and the (b)  $E_{2g}(b)$  mode plotted versus potential.

The intensity ratio  $R$  of the  $E_{2g}(i)$  mode and the  $E_{2g}(b)$  mode gives detailed information about the staging of the GIC.  $R$  depends on the stage number  $n$  of the GIC in a linear fashion [63]:

$$R = \frac{I_i}{I_b} = \frac{\sigma_i}{\sigma_b} \frac{n-2}{2} \quad (1)$$

$I_i$  and  $I_b$  denote the intensities of the  $E_{2g}(i)$  mode and the  $E_{2g}(b)$  mode, respectively. The stage independent value  $\frac{\sigma_i}{\sigma_b}$  represents the ratio of the cross sections for Raman scattering of the inner and the boundary layers. Sole et al. claimed that this ratio is unity in case of lithium intercalation [40]. This is not strictly correct, since the ratio of scattering cross sections strongly depends on the wavelength of the laser [62]. However, since Sole et al. obtained reasonable values for the stage numbers, their claim is plausible.

Figure 7a shows the ratio of peak intensities of the  $E_{2g}(i)$  mode to the  $E_{2g}(b)$  mode plotted versus potential. On the right ordinate, the stage number is plotted under the assumption that the ratio  $\frac{\sigma_i}{\sigma_b}$  is unity. Under this assumption, the obtained stage numbers are in a plausible range between two and five. During the first charging cycle, the stage number drops rapidly to a virtually constant number slightly larger than two (at potentials above approximately 4.6 V). This value is in good agreement with the in-situ XRD study performed by Placke et al. [23] showing a stage 2 GIC for TFSI<sup>-</sup> intercalation at a potential of 5.1 V. During the second charging cycle, the stage is fairly constant below 4.5 V and drops to similar values as in the first cycle at potentials above 4.5 V.

The two discharging cycles are rather similar and show a gradually increasing stage number with decreasing potential with an indicated plateau region starting at ca. 4.2 V with a stage number in the range of 3-4. This, in fact, takes place at potentials below the occurrence of the broad deintercalation peak in the differential capacity curve during discharging (see Figure 4). It should again be mentioned that stage 2 compounds should not exhibit two  $E_{2g}$  modes. However, it is possible that domains of stage 2 and domains of stage 3 GICs coexist and are simultaneously probed by the laser.

The stage number in dependence of the composition of the GIC is shown in Figure 7b. Remarkably, during discharging, low stage numbers seem to be stable over a broad composition range and then quickly rise in a composition range between  $x = 0.4$  and  $x=0.55$ .

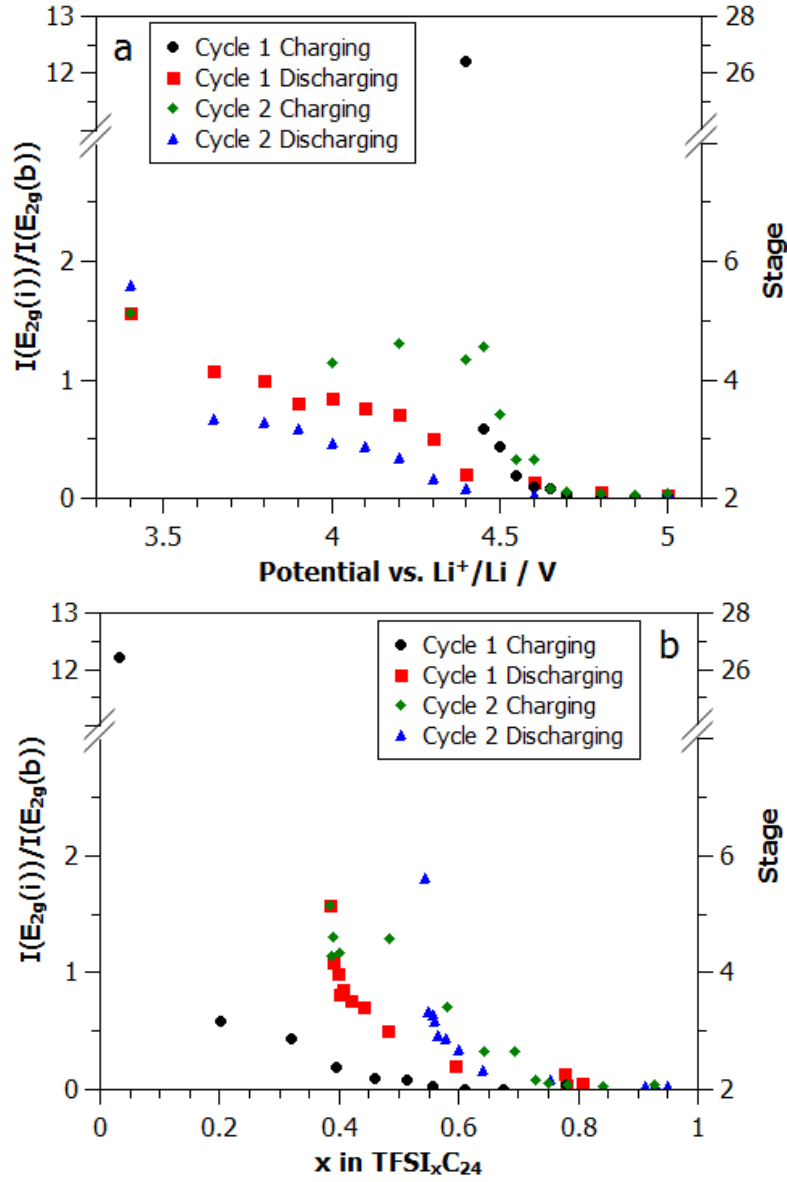


Figure 7: Plot of the intensity ratio of the  $E_{2g(i)}$  mode to the  $E_{2g(b)}$  mode versus (a) potential and (b) composition of the GIC ( $TFSI_xC_{24}$ ), respectively. The composition is calculated under

the assumption that the charge flow is exclusively caused by the intercalation and deintercalation of TFSI<sup>-</sup>. The stage number on the right y-axis was calculated under the assumption the ratio of the Raman scatter cross sections of the inner layers to the boundary layers,  $\frac{\sigma_i}{\sigma_b}$ , is unity.

### 3.3.2. Relative changes in conductivity from peak intensities

The change in absolute intensity of a set of peaks gives valuable information about changes in conductivity, since the optical skin depth  $\delta$  correlates with the conductivity  $\sigma$  of a material as follows [64]:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (2)$$

Here,  $\mu$  and  $\omega$  are the magnetic permeability and the angular frequency, respectively. According to Eq. (2), a reduction of the electronic conductivity will result in an increase of optical skin depth and consequently of the detected Raman intensity.

As soon as the intercalation of TFSI<sup>-</sup> starts (at approximately 4.5 V in the first charging cycle), the sum of the intensities of the E<sub>2g</sub> band increases gradually by a factor of up to 8 (see Figure 8), suggesting a strong decrease of the electronic conductivity of the GIC with increasing amount of intercalated TFSI<sup>-</sup>. During deintercalation, the sum of intensities decreases again, indicating an increase of the electronic conductivity. This finding is remarkable, since donor-type GICs as well as acceptor-type GICs are commonly known to exhibit higher electronic conductivities than pure graphite [65–67]. Indeed, in-situ Raman measurements on Li<sup>+</sup> intercalation/deintercalation in graphite showed that the peak intensities decrease during Li<sup>+</sup> intercalation and increase during Li<sup>+</sup> deintercalation [40]. At high amounts of intercalated Li<sup>+</sup> ions, Raman peaks are not detectable anymore. The origin of the opposite trend observed here for TFSI<sup>-</sup> intercalation/deintercalation is not clear at present.

Therefore, further experimental and theoretical studies on the electronic charge density on graphite during anion intercalation are highly desirable.

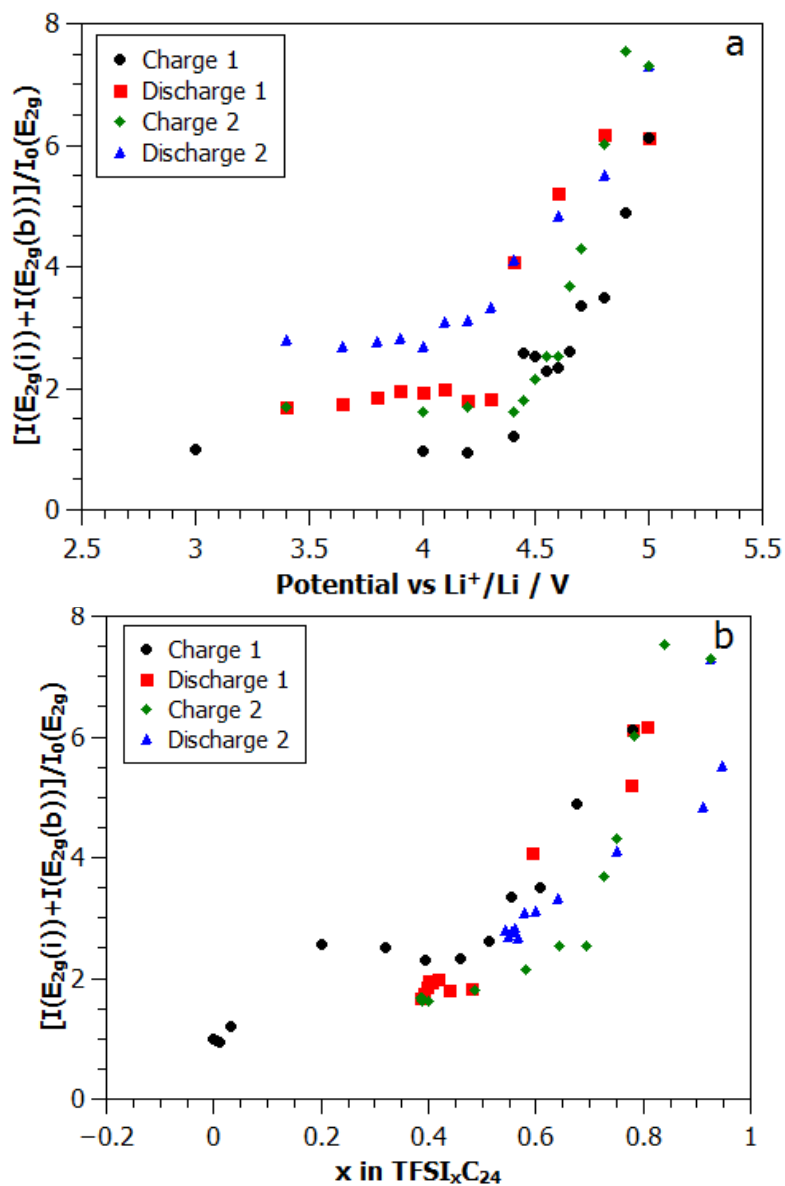


Figure 8: Plot of the normalized sum of intensities of the  $E_{2g}$  bands in dependence of (a) the potential and (b) the composition.

### 3.3.3 Strain and Electron Concentration from 2D Band

The intensity ratio of the dominant 2D band to the sum of the intensities of the  $E_{2g}$  bands decreases with potential by a factor of approximately three, see Figure 9. Such an effect has also been observed upon p doping of bilayer graphene top gated by a polymer electrolyte [60], suggesting that the change in intensity ratio observed here results from the decreasing electron concentration during anion intercalation.

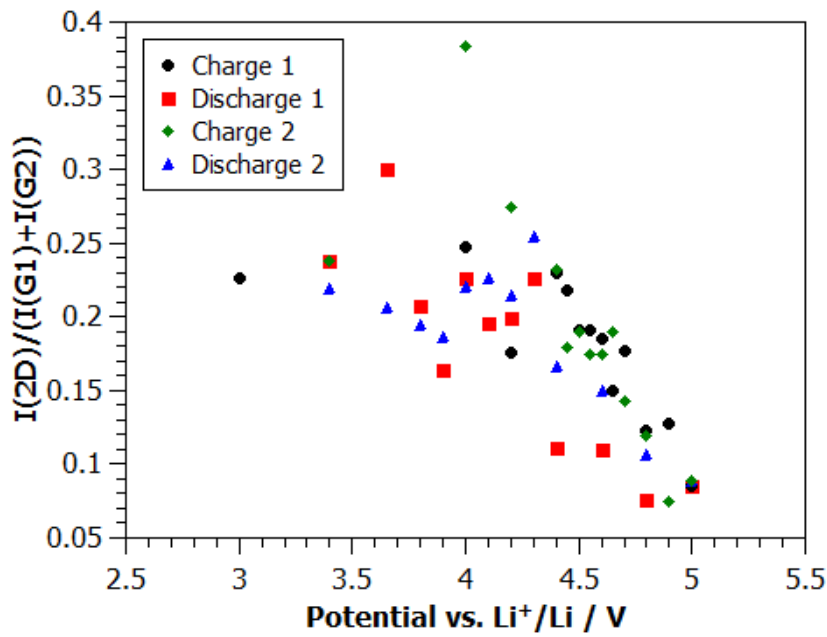


Figure 9: Ratio of the intensity of the dominant 2D band to the sum of intensities of the  $E_{2g}$  bands, plotted vs. potential.

Upon p doping of bilayer graphene, the decreasing electron concentration leads in addition to a blue shift the 2D band [60]. However in the present study, we observe an abrupt red shift of

the dominant 2D peak from  $\sim 2725 \text{ cm}^{-1}$  to  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ , as soon as TFSI<sup>-</sup> intercalation starts. Subsequently, the position of the dominant 2D peak remains fairly constant throughout both cycles. Of course, the abrupt red shift cannot be explained by a change of the electron concentration, but most likely it is related to a mechanical strain due to a deformation of the graphene layers during TFSI<sup>-</sup> intercalation. It is well known that strain leads to a significant red shift of the 2D band [68,69]. This strain can be explained in the framework of the Daumas-Hérold model of intercalation into graphite [70]. According to this model, layers are not sequentially filled as proposed by the Rüdorff model [43]. Instead, ions intercalate between all graphene layers at the same time, deforming the layers around the intercalant (see Figure 10). Staging then occurs by means of a lateral diffusion of the intercalant ions. This model also allows for an easy transition between stages by means of lateral diffusion (in contrast to diffusion along the c-axis in the Rüdorff model) and for coexistence of domains of different stages in a single crystallite.

The fairly constant position of the dominant 2D peak after the initial red shift could be due to the compensation of two effects: (i) Blue shift due to decreasing electron concentration, and (ii) red shift due to increasing strain.

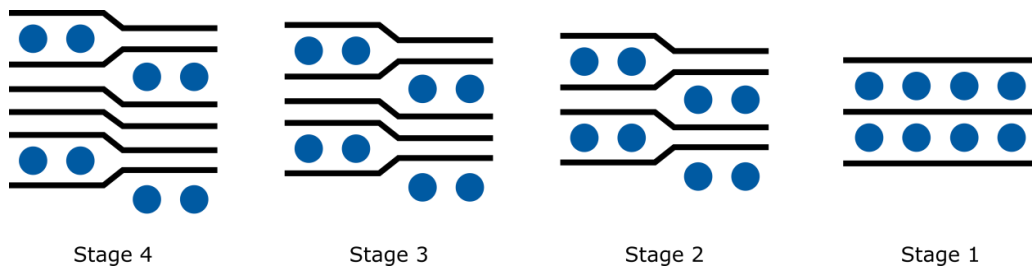


Figure 10: Schematic representation of the Daumas-Hérold model for intercalation. The black lines represent graphene layers while the blue dots represent intercalant layers.

### 3.3.3 Disorder and Inter-defect Distance from D Band

The D band represents a vibrational mode that is forbidden in defect-free graphite. The mode is only then active, if defects exist, such as crystallite edges, point defects or stacking faults [71–73]. The absence of the D band in the pristine sample (see Figure 3 and Figure 5a at OCP) indicates that the graphite consists of large crystallites with very few defects.

During the first charging cycle, the D peak emerges at a potential of 4.9 V, and its relative intensity compared to the  $E_{2g}$  modes increases with increasing TFSI<sup>-</sup> content, see Figure 11. Obviously, defects are induced by the initial TFSI<sup>-</sup> intercalation. In the second cycle, the intensity ratio of the D peak to the  $E_{2g}$  peaks decreases during TFSI<sup>-</sup> intercalation and increases during TFSI<sup>-</sup> deintercalation., indicating that the amount of defects is reduced during intercalation and enhanced during deintercalation. The nature of these defects will be discussed below.

Apart from its intensity, also the position of the D peak changes during charging/discharging. There is a blue shift of the D peak during TFSI<sup>-</sup> intercalation and a red shift during TFSI<sup>-</sup> deintercalation (reversible behavior), see Figure 11b. Since this shift shows similar trends as the shift of the  $E_{2g}$  modes, it results most likely from the varying electronic charge density of the graphene layers.



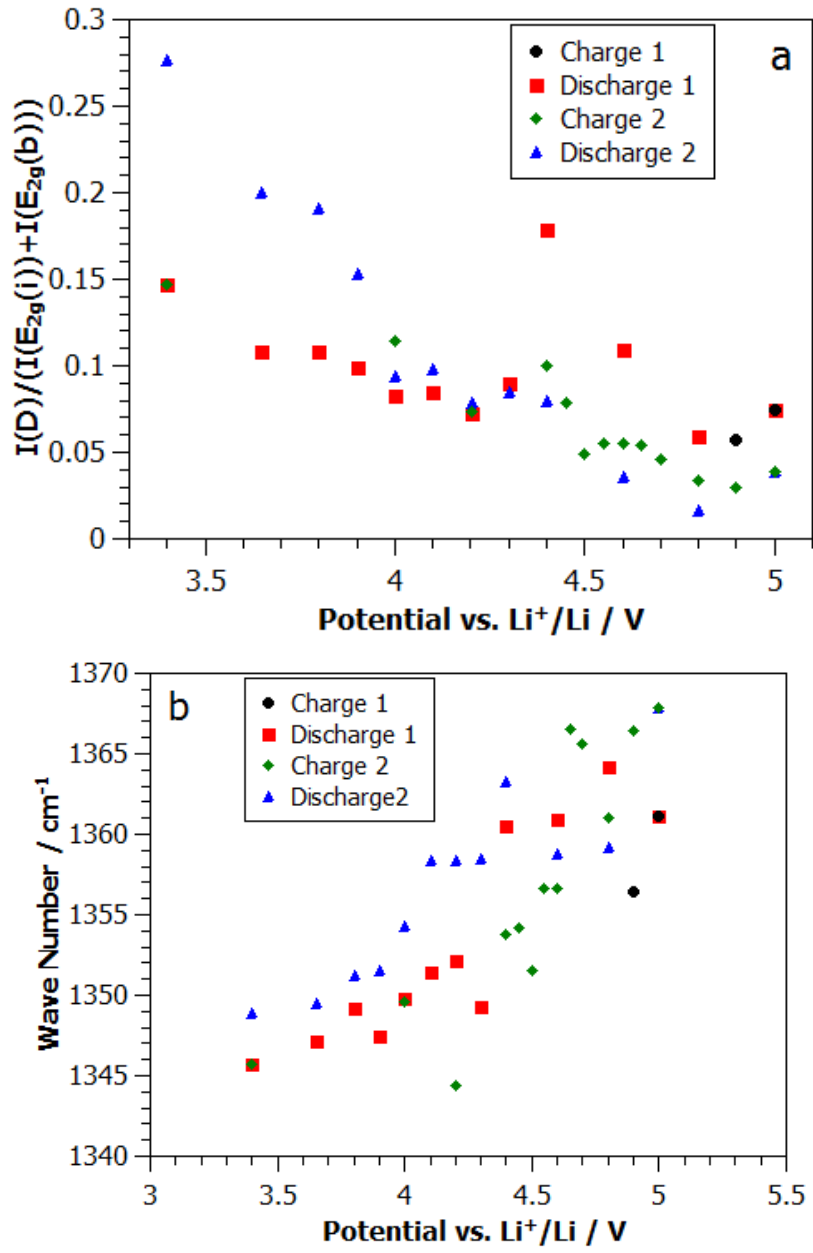


Figure 11: (a) Ratio of the intensity of the D peak to the sum of intensities of the  $E_{2g}$  peaks and (b) position of the D peak, both plotted versus potential.

### 3.3.4 Raman Spectra after Long Rest Times of the Discharged Cell

After the second cycle was completed, the electrochemical cell was stored for two weeks at room temperature. After one and two weeks rest time, respectively, Raman spectra were collected, see Figure 12. There are two significant changes over storage time. The most prominent change is the nearly complete disappearance of the D peak after storage. The ratio of the D peak intensity to the sum of the  $E_{2g}$  peak intensities drops about one order of magnitude from ca. 0.28 to 0.029. This indicates that defects heal over time.

The second important observation is that the two  $E_{2g}$  modes, which are present due to residual TFSI<sup>-</sup> anions in the graphite matrix, become sharper and better separated. This is most likely due to ordering of TFSI<sup>-</sup> anions by lateral diffusion resulting in a better defined stage structure.

The position of all observed peaks remains identical. Thus, neither the electron concentration nor the strain of the graphene layers seems to change significantly over time.

After two weeks of storage, two more charge/discharge cycles were performed with a charging current of 12.5 mA/g. Figure 13 shows the differential capacity curves of these cycles 3 and 4. Remarkably, the kinetic hindrance of TFSI<sup>-</sup> intercalation observed for the pristine graphite shows up again after long-time storage of the discharged cell, even though residual TFSI<sup>-</sup> ions are in the graphite matrix. This seems to contradict the theory of Placke et al. [15] that the kinetic hindrance is due to an initial opening of the interlayer gaps. Placke et al. proposed that mechanical impact due to milling of commercial graphite particles leads to a partial closure of the interlayer gaps. An alternative explanation for the kinetic hindrance given in [15] is the insufficient wetting of the electrode. However, both of these explanations do not account for the reappearance of the kinetic hindrance after long-time storage of the

discharged cell. There rather seems to be a correlation between the number of defects and the kinetic hindrance. The formation of defects induced by the intercalation and deintercalation of TFSI<sup>-</sup> anions seem to play an important role for the removal of the kinetic hindrance. Consequently, the healing of the defects during storage increases the kinetic barrier for the intercalation. These defects could be stacking faults [71,72] due to a lateral movement of graphene layers during intercalation. A healing of such stacking faults during long-time storage requires only lateral movement of graphene layers and appears to be a highly plausible explanation for the reappearance of the kinetic hindrance.

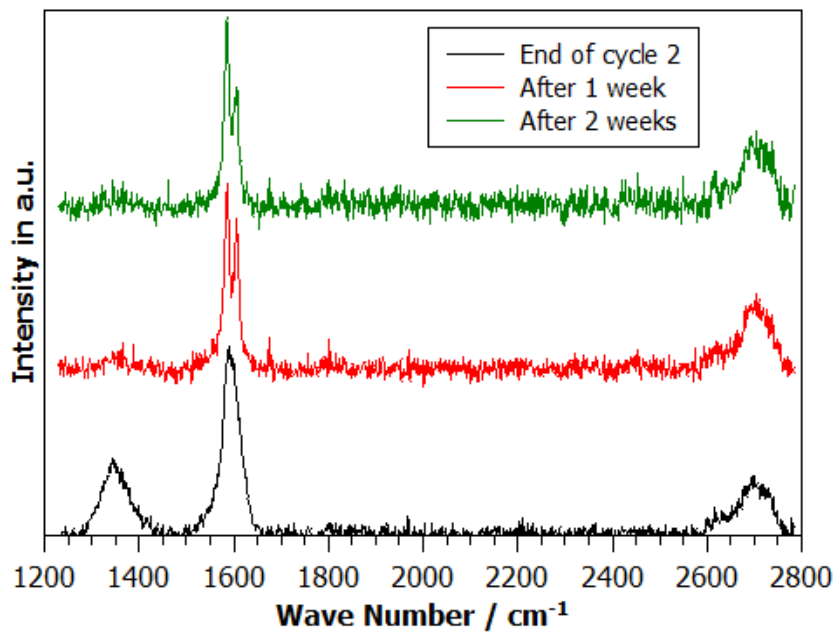


Figure 12: Normalized Raman spectra obtained at the end of the second cycle of the in situ Raman measurement and immediately after one and two weeks of storage at room temperature.

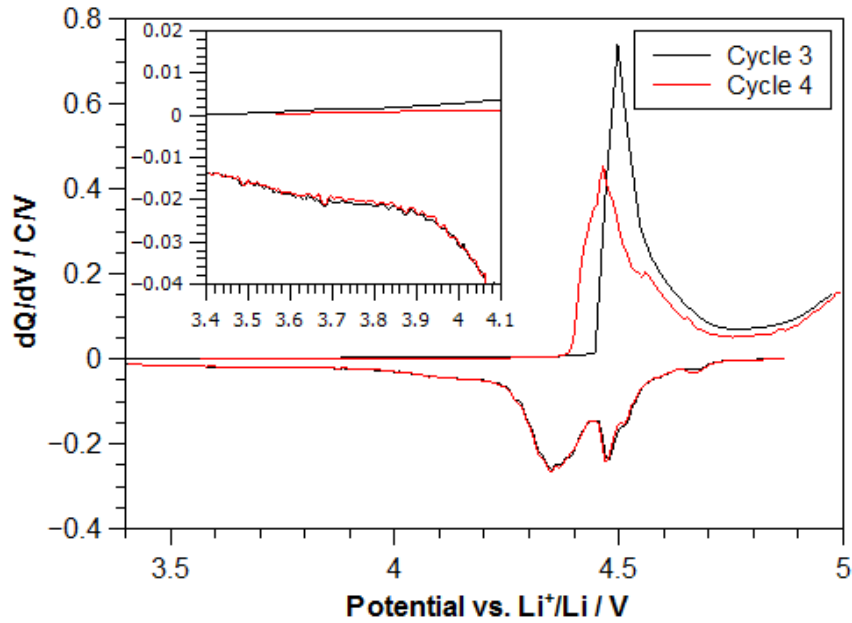


Figure 13: Differential capacity curve of cycles 3 and 4 measured after 2 weeks of storage at room temperature.

#### 4. Conclusion

We have investigated changes in structure and physical properties of a graphite electrode during intercalation and deintercalation of TFSI<sup>-</sup> in the first two charging/discharging cycles of a dual-ion cell by means of in-situ Raman spectroscopy. As known from Li<sup>+</sup> intercalation, the formation of stages can be clearly observed by G band splitting during intercalation. However, in contrast to Li<sup>+</sup> intercalation, no dilute stage 1 compound [40] forms at the beginning of the intercalation process, but immediately distinct stages are formed. A remanent splitting of the G band at the end of the deintercalation process shows that the intercalation of TFSI<sup>-</sup> is not completely reversible, so that residual TFSI<sup>-</sup> remains within the graphite matrix.

---

On basis of total intensity of the observed peaks it is possible to gain information about conductivity changes. The increasing sum of intensities of the  $E_{2g}$  bands suggests a decreasing electronic conductivity of the graphite electrode. This is a remarkable observation, since GICs usually exhibit a higher electronic conductivity than pristine graphite.

Peak shifts were used to investigate changes of the electronic charge of the graphite matrix. The blue shift of the  $E_{2g}$  bands and the D band indicates a decreasing electron concentration within the graphite during intercalation. In contrast, the 2D band shows a sudden red shift as soon as intercalation takes place in the first cycle. This is a clear indication of strain induced by intercalation due to the formation of a Daumas-Hérold type GIC.

A D band is not observed in the Raman spectra of the pristine graphitic foam due to a very small number of defects. The first intercalation process gives rise to the D peak, revealing the formation of intercalation-induced defects. Subsequently, the number of defects increases during deintercalation and decreases during intercalation. During storage of the discharged cell at room temperature over two weeks, the D band disappears almost completely. Thus, despite residual anions remaining in the graphite matrix, there is defect healing during long-time storage of the cell. In addition, the stored cell shows a kinetic hindrance of TFSI<sup>-</sup> intercalation during a third charging cycle. These findings provide strong indication that there is a anti-correlation between the number of defects and the kinetic barrier for TFSI<sup>-</sup> intercalation and contradict the assumption that the kinetic hindrance is due to an initial opening of the interlayer gaps.

### **Acknowledgements**

We thank Prof. Stefano Passerini (Helmholtz Institute for Electrochemical Energy Storage, Ulm) for providing the ionic liquid Pyr<sub>1,4</sub>TFSI in high purity. Furthermore, we thank Chemetall for providing high-purity lithium foil.

## References

- [1] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium–Air Battery, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2193–2203. DOI: 10.1021/jz1005384.
- [2] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, An improved high-performance lithium-air battery, *Nat. Chem.* 4 (2012) 579–585. DOI: 10.1038/nchem.1376.
- [3] B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J.P. Fellner, S.J. Rodrigues, K.M. Abraham, A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A50–A54. DOI: 10.1149/1.3256129.
- [4] T. Zhang, H. Zhou, A reversible long-life lithium-air battery in ambient air, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1817. DOI: 10.1038/ncomms2855.
- [5] S. Evers, L.F. Nazar, New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1135–1143. DOI: 10.1021/ar3001348.
- [6] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, Y. Sternberg, Rechargeable lithium • sulfur battery (extended abstract), *J. Power Sources* 26 (1989) 269–271. DOI: 10.1016/0378-7753(89)80133-8.
- [7] S.S. Zhang, Liquid electrolyte lithium/sulfur battery, *J. Power Sources* 231 (2013) 153–162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.102.
- [8] B.L. Ellis, L.F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 168–177. DOI: 10.1016/j.cossms.2012.04.002.
- [9] Y. Cao, L. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L.V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications, *Nano Lett.* 12 (2012) 3783–3787. DOI: 10.1021/nl3016957.
- [10] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710–721. DOI: 10.1002/aenm.201200026.
- [11] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 947–958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
- [12] T. Ishihara, M. Koga, H. Matsumoto, M. Yoshio, Electrochemical Intercalation of Hexafluorophosphate Anion into Various Carbons for Cathode of Dual-Carbon Rechargeable Battery, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A74–A76. DOI: 10.1149/1.2424263.
- [13] P. Meister, V. Siozios, J. Reiter, S. Klamor, S. Rothermel, O. Fromm, H.-W. Meyer, M. Winter, T. Placke, Dual-Ion Cells based on the Electrochemical Intercalation of Asymmetric Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl) imide Anions into Graphite, *Electrochim. Acta* 130 (2014) 625–633. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.070.
- [14] T. Placke, P. Bieker, S.F. Lux, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, Dual-ion Cells Based on Anion Intercalation into Graphite from Ionic Liquid-Based Electrolytes, *Z. Phys. Chem.* 226 (2012) 391–407. DOI: 10.1524/zpch.2012.0222.
- [15] T. Placke, O. Fromm, S.F. Lux, P. Bieker, S. Rothermel, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, Reversible Intercalation of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Anions from an Ionic Liquid Electrolyte into Graphite for High Performance Dual-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1755–A1765. DOI: 10.1149/2.011211jes.

- 
- [16] T. Placke, O. Fromm, S. Rothermel, G. Schmuelling, P. Meister, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, Electrochemical Intercalation of Bis(Trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion into Various Graphites for Dual-Ion Cells, *ECS Transactions* 50 (2013) 59–68. DOI: 10.1149/05024.0059ecst.
- [17] J.A. Read, A.V. Cresce, M.H. Ervin, K. Xu, Dual-graphite chemistry enabled by a high voltage electrolyte, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 617–620. DOI: 10.1039/c3ee43333a.
- [18] T. Ishihara, Y. Yokoyama, F. Kozono, H. Hayashi, Intercalation of PF<sub>6</sub><sup>−</sup> anion into graphitic carbon with nano pore for dual carbon cell with high capacity, *J. Power Sources* 196 (2011) 6956–6959. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.075.
- [19] M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, H. Dai, An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, *Nature* 520 (2015) 324–328. DOI: 10.1038/nature14340.
- [20] J.A. Read, In-Situ Studies on the Electrochemical Intercalation of Hexafluorophosphate Anion in Graphite with Selective Cointercalation of Solvent, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 8438–8446. DOI: 10.1021/jp5115465.
- [21] N. Gunawardhana, G.-J. Park, N. Dimov, A.K. Thapa, H. Nakamura, H. Wang, T. Ishihara, M. Yoshio, Constructing a novel and safer energy storing system using a graphite cathode and a MoO<sub>3</sub> anode, *J. Power Sources* 196 (2011) 7886–7890. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.059.
- [22] N. Gunawardhana, G.-J. Park, A.K. Thapa, N. Dimov, M. Sasidharan, H. Nakamura, M. Yoshio, Performance of a graphite (KS-6)/MoO<sub>3</sub> energy storing system, *J. Power Sources* 203 (2012) 257–261. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.048.
- [23] T. Placke, G. Schmuelling, R. Kloepsch, P. Meister, O. Fromm, P. Hilbig, H.-W. Meyer, M. Winter, In situ X-ray Diffraction Studies of Cation and Anion Inter-calation into Graphitic Carbons for Electrochemical Energy Storage Applications, *Z. anorg. allg. Chem.* 640 (2014) 1996–2006. DOI: 10.1002/zaac.201400181.
- [24] N. Imanishi, S. Ohashi, T. Ichikawa, Y. Takeda, O. Yamamoto, R. Kanno, Carbon lithium anodes for lithium secondary batteries, *J. Power Sources* 39 (1992) 185–191. DOI: 10.1016/0378-7753(92)80137-Z.
- [25] X. QIU, Q. LIU, L. YANG, The processes of lithium ions intercalating into benzene pyrolytic decomposition carbon, *Solid State Ionics* 60 (1993) 351–355. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90014-T.
- [26] Y. Ein-Eli, B. Markovsky, D. Aurbach, Y. Carmeli, H. Yamin, S. Luski, The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2559–2569. DOI: 10.1016/0013-4686(94)00221-5.
- [27] J.P. Olivier, M. Winter, Determination of the absolute and relative extents of basal plane surface area and “non-basal plane surface” area of graphites and their impact on anode performance in lithium ion batteries, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 151–155. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00527-4.
- [28] T.-H. Kim, E.K. Jeon, Y. Ko, B.Y. Jang, B.-S. Kim, H.-K. Song, Enlarging the d-spacing of graphite and polarizing its surface charge for driving lithium ions fast, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7600–7605. DOI: 10.1039/C3TA15360F.

- [29] N. Takami, A. Satoh, M. Hara, O. Takahisa, Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 371–379. DOI: 10.1149/1.2044017.
- [30] S. Flandrois, B. Simon, Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries, *Carbon* 37 (1999) 165–180. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00290-5.
- [31] H. He, C. Huang, C.-W. Luo, J.-J. Liu, Z.-S. Chao, Dynamic study of Li intercalation into graphite by in situ high energy synchrotron XRD, *Electrochim. Acta* 92 (2013) 148–152. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.135.
- [32] H. Asahina, M. Kurotaki, A. Yonei, S. Yamaguchi, S. Mori, Real-time X-ray diffraction measurement of carbon structure during lithium-ion intercalation, *J. Power Sources* 68 (1997) 249–252. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02585-8.
- [33] H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, H. Miyadera, X-ray photoelectron spectroscopy analyses of lithium intercalation and alloying reactions on graphite electrodes, *J. Power Sources* 68 (1997) 208–211. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02627-4.
- [34] M. Hahn, H. Buqa, P.W. Ruch, D. Goers, M.E. Spahr, J. Ufheil, P. Novák, R. Kötz, A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) A151-A154. DOI: 10.1149/1.2940573.
- [35] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 73–77. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00590-0.
- [36] M.R. Wagner, P.R. Raimann, A. Trifonova, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, Dilatometric and mass spectrometric investigations on lithium ion battery anode materials, *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004) 272–276. DOI: 10.1007/s00216-004-2570-9.
- [37] A. Márquez, Computational Studies of Lithium Intercalation in Model Graphite in the Presence of Tetrahydrofuran, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3328–3334. DOI: 10.1149/1.1838807.
- [38] C.M. Shumeyko, E.B. Webb, A molecular dynamics study of lithium grain boundary intercalation in graphite, *Scripta Mater.* 102 (2015) 43–46. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.02.010.
- [39] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka, First-principles approach to chemical diffusion of lithium atoms in a graphite intercalation compound, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 214303. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.214303.
- [40] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223–237. DOI: 10.1039/c4fd00079j.
- [41] M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, M. Asano, In Situ Raman Study on Electrochemical Li Intercalation into Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 20–26. DOI: 10.1149/1.2043869.
- [42] K. Dokko, Q. Shi, I.C. Stefan, D.A. Scherson, In Situ Raman Spectroscopy of Single Microparticle Li + -Intercalation Electrodes, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12549–12554. DOI: 10.1021/jp034977c.
- [43] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsalze, *Z. anorg. allg. Chem.* 238 (1938) 1–50. DOI: 10.1002/zaac.19382380102.



- 
- [44] R. Santhanam, M. Noel, Effect of solvents on the intercalation/de-intercalation behaviour of monovalent ionic species from non-aqueous solvents on polypropylene-graphite composite electrode, *J. Power Sources* 66 (1997) 47–54. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02472-X.
- [45] J.A. Seel, J.R. Dahn, Electrochemical Intercalation of PF<sub>6</sub><sup>-</sup> into Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 892–898. DOI: 10.1149/1.1393288.
- [46] R.T. Carlin, H.C. de Long, J. Fuller, P.C. Trulove, Dual Intercalating Molten Electrolyte Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L73-L76. DOI: 10.1149/1.2055041.
- [47] J.R. Dahn, J.A. Seel, Energy and Capacity Projections for Practical Dual-Graphite Cells, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 899–901. DOI: 10.1149/1.1393289.
- [48] M. Balabajew, T. Kranz, B. Roling, Ion-Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing a Pyr 1,4 TFSI/LiTFSI Mixture as the Electrolyte, *ChemElectroChem* 2 (2015) 1991–2000. DOI: 10.1002/celec.201500320.
- [49] G. Schmuelling, T. Placke, R. Klopsch, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, X-ray diffraction studies of the electrochemical intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions into graphite for dual-ion cells, *J. Power Sources* 239 (2013) 563–571. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.064.
- [50] J.M. Huesker, M. Winter, T. Placke, Dilatometric Study of the Electrochemical Intercalation of Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide and Hexafluorophosphate Anions into Carbon-Based Positive Electrodes, *ECS Transactions* 69 (2015) 9–21. DOI: 10.1149/06922.0009ecst.
- [51] L.J. Hardwick, P.W. Ruch, M. Hahn, W. Scheifele, R. Kötz, P. Novák, In situ Raman spectroscopy of insertion electrodes for lithium-ion batteries and supercapacitors, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1232–1237. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.10.017.
- [52] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.-M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nat. Mater.* 10 (2011) 424–428. DOI: 10.1038/nmat3001.
- [53] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, Chemical–physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide-based ionic liquids, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1300–1307. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.10.023.
- [54] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, Synthesis of Hydrophobic Ionic Liquids for Electrochemical Applications, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1685-A1691. DOI: 10.1149/1.2213420.
- [55] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
- [56] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2271–2288. DOI: 10.1098/rsta.2004.1454.
- [57] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [58] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
- [59] R.J. Nemanich, S.A. Solin, D. Guerard, Raman scattering from intercalated donor compounds of graphite, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2965–2972.

- [60] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A.K. Sood, A.C. Ferrari, Phonon renormalization in doped bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 155417. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.155417.
- [61] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, F. Mauri, Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene, *Nature materials* 6 (2007) 198–201. DOI: 10.1038/nmat1846.
- [62] J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds, *ACS Nano* 7 (2013) 9249–9259. DOI: 10.1021/nn403885k.
- [63] S.A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds I*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [64] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, I. Uchida, In situ Raman spectroscopic study of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  electrodes in propylene carbonate solvent systems, *J. Power Sources* 68 (1997) 333–337. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02539-1.
- [65] N.E. Sorokina, I.V. Nikol'skaya, S.G. Ionov, V.V. Avdeev, Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them, *Russ Chem Bull* 54 (2005) 1749–1767. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
- [66] X. Chuan, D. Chen, X. Zhou, Electrical Properties of Expanded Graphite Intercalation Compounds, *J. Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 371–374.
- [67] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, *Adv. Phys.* 30 (2006) 139–326. DOI: 10.1080/00018738100101367.
- [68] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 205433. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [69] J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds, *Phys. Status Solidi B* 251 (2014) 2337–2355. DOI: 10.1002/pssb.201451477.
- [70] N. Daumas, A. Hérol, Note des membre et correspondants et notes présentées our transmises par leurs soins, *C. R. Acad. Sc., Ser. C* 268 (1969) 373–375.
- [71] U. Mogera, R. Dhanya, R. Pujar, C. Narayana, G.U. Kulkarni, Highly Decoupled Graphene Multilayers, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4437–4443. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b02145.
- [72] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann, Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366 (2008) 231–236. DOI: 10.1098/rsta.2007.2155.
- [73] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196. DOI: 10.1021/nl201432g.

# **Wissenschaftlicher Werdegang**

Diese Seite enthält persönliche Daten und ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.